

承压设备网

www.51cysb.com

51cysb
承压设备网

化工计算基本原理

[美] 理查德·M·费尔德 著
罗纳德·W·鲁索
陈鸣德 译

51cysb
承压设备网

译者的话

这是一本专门讲述化学工程中物料衡算和能量衡算的教科书。这两种衡算在一切化工计算和设计工作中贯穿始终，应用极广。我们在多年教学和技术工作中，深感本书内容深入浅出，取材新颖，例题求解细致严密，习题丰富多样又结合近代化工实际，各章的小节后面列有思考题，给人思考和启发；寄方法于解题之中，又不拘泥于具体工艺细节，而注重对方法和思路本身的领会。本书既可作教材，又便于自学，是近年来同类书中较受国内化工教学和科技单位推崇的一本好书。

我们在翻译本书时，觉得有几点须告知读者：

(1)本书是国外同类书中采用SI制单位较多的一本，但也有少量工程制和英制，这并不会给使用本书带来太多的不便，也不会影响本书所具有的许多优点，因为重要的是学习解题的方法，单位制不会对采用的方法有妨碍。由于国外的书籍、资料仍有采用英制和工程制的，了解这两种单位制的情况也不是无意义的。书末附有单位换算表，会消除可能的不便。原书在某些单位的写法上不太统一，在翻译时已尽可能按正规写法予以改正。

(2)书中常提到的《化学工程师手册》，系指美国R.H. Perry和C.H. Chilton所编的Chemical Engineers'

Handbook一书的第五版(1973年)。

(3)原书附录篇幅较大,现只保留热容及部分物性表,其余的物性数据表、水的蒸气压表、饱和水蒸气和过热水蒸气性质表,在一般手册中可查到,为节省篇幅,已全部删去。

本书承黄以恪、成钦炳同志精心审校,谨致谢意。

前 言

化学计算入门课历来在化学工程课程中起重要作用。最明显的是，它训练学生在化学过程的体系中去制定和解决物料衡算和能量衡算。同时也为热力学、单元操作、动力学、过程动态学等后续课程的学习打下基础。更重要的是，它为了解决有关过程问题提出了工程方法：把一个过程分成几个部分，在已知的和未知的过程变量间建立联系，将实验、经验、运用自然规律等方法结合起来，收集求解未知量所需的信息。最后把各个材料汇总起来得到问题所要的答案。

我们设法在本书中完成这每一项任务。而且，考虑到化学计算课程的内容常常是学生考虑挑选职业时最先遇到的实际问题，所以我们力图在课文中对化学工程的实际情况提供有现实意义的、带有资料性的、可靠的介绍。

我们总是在开始的时候对问题作定性的讨论，这些是工程师们在处理许多各不相同的过程对所面临的问题。在简明地介绍工程计算的基本方法后，系统地阐明了基本过程分析的结构：什么是过程变量，如何表达、测量和计算；决定过程特性的自然规律，以及为设计新过程或分析现有过程而必须确定的过程物料的物性。

在叙述本书内容时，是以化学过程所组成的结构和要旨作为构架。当我们从物理化学中引用某些基本概念，例如蒸

气压、溶解度和压缩因子时，是因为要用它们来求出过程变量或完成某过程的物料和(或)能量衡算。当我们讨论一些计算机计算技术，诸如曲线的拟合、找根方法和数值积分的计算方法时，应该在学习过程分析时充实同样要知道的内容。

本书的一个重要特色是有一整套工业过程的研究实例，它说明了单元设备计算在研究多元过程中的作用。我们设计了一些可作为学期作业的实例研究题，供个人或最好由一个小组的学生加以完成，这种作业在学生学完物料衡算(第五章)等引导性章节以后即可开始。在每个实例研究中，要求学生从所给的题意中画出适当的复杂流程图，并对过程进行物料衡算和能量衡算；此外，还准备了一些问题，要求学生思考全过程是如何构成的和为什么可以这样构成并加以回答。

了解了与实例研究有关的问题以后，学生们即可在正式的课程内容的收集资料，以帮助他们获得所需的解答。因此，实例研究既可作为学习课程内容的动力，对课程内容的来龙去脉也会有更多的认识。另外，在初次面临大的涉及面广的问题，和为解决这些问题收集资料和方法时，实例研究也提供了一般的工程训练。

在写作本书时，我们试图在不损害完备性和严密性的情况下，避免学究主义。本书的写作风格并不求形式上的正规，所有的解题方法都用例子予以说明；通常在自学中有效使用的那种书中简短的思考题对自学很有帮助，能帮助学生集中注意力，并强调每节的要点。多数问题都与真实过程相关，并包含实际的数据；这些问题可以使得各章在讨论了各种方法以后，有一个实践的机会，此外，对于由化学工程所包括的各个富有生机的领域，无论是在化学过程的传统领域还是如环境科学和技术、生物医学这样一些领域，都会有所涉及。

SI制在书中广泛使用,但并不贯穿始终,包括蒸汽表在内的内容广泛应用SI制的数据表列于附录内。计算机程序不清晰阐述,但是讨论了计算机在过程分析中的应用,并提及用计算机解决问题的可取之处。

我们极为感谢在本书的写作中帮助过我们并作出许多贡献的同事和朋友。

Richard M. Felder
Ronald W. Rousseau

供教师教学的参考意见

这本教科书的取材和组织，是考虑到可以灵活地适用于基础不同的班级，在一个学期或两个学期内学完。我们期望那些在工程计算方面从最低基础开始的班级将学习开头的十章以及实例研究。在大学一年级课程中已经学习过因次分析的班级的学生可以略过或快速通读第二章；在大学一年级化学课程中系统地学过使用单位来描述和分析反应体系的班级可以略过第三章的部分内容，而在大学一年级物理课程中已学过温度和流体压力的测量以及单位换算的全部知识的班级可以加快第三章相应部分的学习速度。同样，在大学一年级的工程课程中对基本数据的相互关系和曲线的拟合已具有良好基础的班级可以考虑略过第四章。由于这些省略而获得的时间可以用来学习第一至第三部分中的附加章节而并非必读的内容（包括关于不稳定状态体系的第十一章），或者学习计算机应用的附加材料，或者完成附加的实例研究。学完第二至第四章无论如何不应超过六个课时，一个学期应该学完第一章到第七章。

在我们讲述物料衡算步骤时，我们着重强调代数计算技术，而不象大多数作者那样去强调诸如联系元素这样一些手段。我们采取这种办法有几个理由，代数方法是很基本的东西，无论有没有联系元素都可以应用于过程，并更适合于在计

计算机协助下进行的衡算；当强调联系元素时，我们发现学生倾向于把它们当作支撑而加以依赖，当没有联系元素时（如在多数实际的工业过程中那样），学生常常不知所措，除非他们习惯于使用代数方法。

另外，我们认为，由于联系元素而会对多数计算的有效性产生错觉。如果学生习惯于在流程图上把未知变量用符号表示，如果他们遵守这样一个原则，即首先解决包含未知量最少的衡算问题，那末他们在不直接运用联系元素的概念时，解决大多数物料衡算问题的速度能同运用这个概念时一样快，他们还能以好得多的方式来分析确实非常复杂的过程，而对这种复杂过程，即使运用对简单过程十分有用的简化方法一般也是不能解决的。

在前言中我们已经说明了安排实例研究的道理以及补充正式教材不足的学习方法或与此相反。如果采取我们在班级中经常使用的办法，把这些任务分组进行的话，是会出现意想不到的好处的。我们总是看到各个小组在半混乱状态中开始工作，各个小组的成员做着大家也在做的事，几个星期过去才能顺手。到学期结束时，学生们已经学会如何适当地划分各人的工作并且彼此相互学习（因为他们知道他们在该问题的任何部分都会受到检验，并不只是在自己负责的那个部分）。这是学生们通常说他们最感兴趣的那部分课程。我们也已发现，在小组和教师之间定期地讨论实例研究对所有有关的成员提供了教育方面的好处。

R.M. F

R.W. R

目 录

第一部分 工程问题分析	(1)
第一章 化学工程师有时要和生活做些什么	(1)
第二章 工程计算基础	(9)
2-1 单位和因次	(10)
2-2 单位的换算	(11)
2-3 单位制	(13)
2-4 力和重量	(16)
2-5 因次一致性和无因次量	(19)
2-6 算术运算：科学记法，有效位数和精确度	(22)
习题	(25)
第三章 过程和过程变量	(30)
3-1 质量和体积	(30)
3-2 流率	(33)
3-3 化学组成	(35)
3-4 压力	(44)
3-5 温度	(53)
习题	(57)
第四章 过程数据的表示和分析	(69)
4-1 内插法和外推法	(69)
4-2 曲线的拟合	(71)

4-3 对离散数据拟合一条直线.....	(81)
习 题.....	(82)
第二部分 物料衡算	(91)
第五章 物料衡算基础.....	(91)
5-1 过程的分类.....	(92)
5-2 衡算	(93)
5-3 物料的衡算	(98)
5-4 多设备过程的衡算.....	(115)
5-5 循环和旁路	(119)
5-6 反应体系的衡算.....	(123)
5-7 燃烧反应	(141)
习 题.....	(152)
第六章 单相体系.....	(187)
6-1 液体和固体的密度	(189)
6-2 理想气体.....	(191)
6-3 真实气体.....	(201)
6-4 解非线性状态方程的试差法.....	(214)
习 题	(215)
第七章 多相体系.....	(233)
7-1 单组分相平衡.....	(235)
7-2 吉布斯相律	(245)
7-3 气-液体系统: 一个可冷凝的组分	(248)
7-4 多组分气-液体系统	(257)
7-5 固体在液体中的溶液	(262)
7-6 不互溶溶液和部分互溶的液体	(269)
习 题.....	(274)
第三部分 能量衡算.....	(292)

第八章 能量与能量衡算	(292)
8-1 能量的形式: 热力学第一定律.....	(294)
8-2 动能和位能.....	(296)
8-3 封闭体系的能量衡算	(297)
8-4 稳态下敞开体系的能量衡算.....	(301)
8-5 热力学数据表.....	(309)
8-6 能量衡算步骤.....	(314)
8-7 机械能衡算.....	(319)
习题.....	(325)
第九章 无反应过程的能量衡算	(348)
9-1 状态性质和假想过程的途径.....	(348)
9-2 恒温下压力的变化	(350)
9-3 温度的变化.....	(351)
9-4 相变操作.....	(371)
9-5 混合和溶解.....	(393)
习题.....	(406)
第十章 反应过程的能量衡算	(440)
10-1 反应热.....	(440)
10-2 反应热的测定和计算: 盖斯定律	(445)
10-3 生成反应和生成热.....	(447)
10-4 燃烧热.....	(450)
10-5 反应过程的能量衡算.....	(452)
10-6 燃料和燃烧.....	(470)
10-7 借助计算机进行物料和能量的衡算.....	(486)
习题.....	(487)
第十一章 不稳定过稳的衡算	(516)
11-1 通用衡算式	(516)

11-2 物料衡算	(522)
11-3 单相非反应过程的能量衡算	(527)
习题	(534)
第四部分 实例研究	(548)
第十二章 甲醛的生产	(548)
第十三章 从发电厂烟道气中除去 SO_2	(555)
第十四章 硫酸盐制纸浆法	(563)
附录A 计算方法	(574)
附录 A-1 最小二乘法	(574)
附录 A-2 非线性代数方程的解: 牛顿法则	(578)
附录 A-3 数值积分	(583)
附录 A-4 稳态化学过程计算机模拟	(589)
附录B 换算因子和物性表	(602)
附录 B-1 单位换算因子	(602)
附录 B-2 热容	(605)
附录 B-3 部分物性数据	(610)
思考题答案	(613)
部分习题答案	(627)

第一部分 工程问题分析

第一章 化学工程师有时

要为生活做些什么

自你买了本书以后，你很可能正在考虑花费三年时间学做一名化学工程师，然后以此身份工作四十年；但是可以相当有把握地断定，象大多数处于你位置上的人那样，你对化学工程的认识是很肤浅的。因此，本书一开始我们要从逻辑上给化学工程下一个定义。但遗憾的是，迄今尚未归纳出一个可以普遍接受的定义。相反，我们将举出一些要求最近毕业的化学工程专业的大学生解决的问题作为例子。你可以思考一下这些例子，看看它们中是否有一些也是你需要解决并乐于去做的那种课题。

例 1

在某公司研究和开发部门工作的一位化学家发现，如果他在升高温度时把两种反应物以确定比例混合，得到一种比那两种反应物加在一起还更有价值的产物。公司便会考虑以此反应为基础来制造这种产品。因此，这件事就成了一个工程问题，或更精确地说，变成数以百计的工程问题。

(a)反应将在什么场合中进行？长管子中？大容器中？几个小容器中？一根极大的试管中？有多大？由什么材料制成？必须被加热吗？如果这样，需要多少热量？怎样加热？用电加热器放在反应器里面还是外面？让流体通过反应器中的加热盘管吗？反应物是在进入容器前加热吗？反应能提供自身热量吗？因此，加热只是在反应开始时需要，对吗？如果这样，这种热量会自行“跑掉”，以致引起爆炸吗？应当运用控制措施来预防这种现象吗？何种措施？

(b)反应物应在何处获得？是外购还是自己制造？它们以何种比例加入反应器？

(c)反应器流出物(其中包含产品和未消耗的反应物)是供出售还是将产品和反应物分离，再把反应物送回到反应器？如果需要分离，应采取何种方法？是否可以加热混合物，通过冷凝回收蒸气，从而使挥发物质的含量比原来混合物的高？是否可以加入另一种能吸收产品并与反应物不混溶的物质，然后用机械的方法分离两相？如果在整个过程中物料在反应温度下全是气体，是否可以将混合物在某一温度下经过冷却使产品冷凝而反应物不冷凝，或与此相反，如果它们都是液体，是否可以将混合物在某一温度下冷却到使产品结晶？如果从中选择一种，需要哪种设备？什么尺寸？何种材料？加热或冷却的要求是什么？是否需要以控制方法使过程操作保持在严格范围内？何种控制？应用人工操作还是自动控制？

(d)在过程中怎样使反应物和产物流股输进和输出反应器，是否需要加热、冷却和分离设备？要不要用高位加料器？用泵、风机、压缩机、还是皮带运输机？哪种类型？多大？用什么材料制造的管子？

(e)对于反应体系的了解是否足以回答所有这些问题，还

是仍需另外进行一些实验研究？研究什么？实验数据能直接用于工厂设计吗？还是首先要建立一个小型试验工厂以便加以确证？规模小到什么程度？

(f)怎样做有可能使过程发生差错，如果有或者已经有错，应当做些什么工作？

(g)该过程会产生废物吗？数量多少？如果把未处理的这种东西释放出去，它们会对环境造成潜在的危害吗？如果这样，是如何危害的？为了减少污染的危害，应做些什么工作？对废物进行化学处理？把液体废物和固体废物装入容器，密闭并用车运走，抛入大海？建筑高烟囱把气体排入空中？用静电的方法把固体从排出的气体中沉降下来？

(h)该过程中自动化的程度有多少？它将如何进行？

(i)全部成本为多少？产品售价多少？卖给谁？该过程每年的净盈利多少？这合算吗？如合算，工厂应当建于何处？

(j)一旦工厂建立，开工后应接着采取什么措施？

(k)六个月后，工厂已经开工了，为什么产品不能象在实验室里那样制造出来？是由于设备的故障还是由于实验室和工业过程之间某些条件的变化所致？如何发现？为了纠正存在的问题应采取什么措施？有否必要停工以改变局面？

(l)反应器设备在六个月内三次爆炸、四次着火是需要重视的还仅是一系列恶性事故的巧合？不管属于哪种情况，你如何采取措施阻止它们再次发生？

(m)该过程操作会发生各种各样的差错。为什么它们没有列在可能发生差错的表上？对此能做些什么？

(n)当过程终于顺利地开始工作，而第二天一个命令下达要求改变产品规格，如何能在不重新设计整个过程的情况下做到这一点？在建厂以前为什么没有考虑到这点？

例 2

电是这样获得的：在锅炉中燃烧燃料，利用燃烧的热量来产生高压蒸汽，让蒸汽通过膨胀喷嘴，由此产生的高速蒸汽冲击透平转子的叶片，带动发电机旋转。

某公司正在设计一个加工厂，计划配备自备电厂。直到最近，已按惯例设计成以油或天然气为燃料的蒸汽锅炉；但是国内石油和天然气储备的减少以及最近国外原油价格急剧上涨使得这些燃料日益昂贵，因此对于燃料是否能长期供应提出了一系列疑问。因而，考虑用另一种能源加以替代是必要的。其中主要是煤，它大量储存于美国，根据现时的估计，在以后的100至500年间，它能满足全国能源的需要。

选择并实施一种设计就会再一次地涉及一系列变化多端的工程问题。

(a) 目前天然气和原油价格是多少？它是否能满足电厂的长期需要？如果这样，它们的价格会增长多少？如果在工厂设计和建造完成以后，一旦这些燃料供应枯竭，能否使用一种替代的燃料而不必进行大规模的改造，还是需要一个新的锅炉？

(b) 现在煤价如何，它的价格有可能以什么样的建度增长？

(c) 煤燃烧后锅炉产生的烟气，必然会有除了一般无害的燃烧产物(CO 和 H_2O)以外，还含有污染物质，如一氧化碳，二氧化硫，烟炱，灰分和焦油。这些物质预期的排放量是多少？煤的其它有害成分，例如铅和砷，有可能排放到什么程度？所产生的污染物的排放量会不会超出联邦规则规定的排放限度？它们会危害工厂附近人类的健康吗？与燃烧天然气和原油时所产生的有害物质相比排放情况如何？

(d)许多通常使用的过滤、离心分离、湿式洗涤和静电沉降等过程中的哪一种能使排放减少到可接受的低水平呢？在这些可能使用的过程中，哪一种最经济？

(e)有没有一种办法能回收烟气中的硫并把它变成商品（例如硫酸），或者更经济地把它变成易于处理的固体废物例如硫酸钙？如果是后一种办法，如何处理掉这座会迅速堆积起来的废料大山？对于聚集在炉子中并从烟气中回收的灰——它是一种纯粹的废物呢还是也能通过花钱不多的办法把它变得象肥料组分一样，用作填土或者作为建筑材料用的填充料？

(f)不是在煤燃烧以后将烟气净化，而是在燃烧以前预先处理煤，以除去可能会产生的污染物，这是否是一种较好的办法？好在哪里？怎样把煤粉碎后，放进一种液体，其密度能使含硫量大的物质下沉而可燃碳能浮起来？把煤气化，使它和蒸汽与氧反应生成CO和H₂的发生炉煤气，然后怎样洗涤这些气体以除去杂质(CO₂，H₂S和微粒)？然后如何处理所生成的发生炉煤气？让它就地燃烧？进一步反应生成甲烷（合成天然气）或者一种分子量较高的液体燃料？

(g)任何一种可行的替代能源，无论是短期还是长期使用，是否都能适用于一些或所有工厂的能源需要？太阳能收集装置怎么样？风动透平怎么样？烧木头或者当地的废料怎么样？能否找到一种经济的办法从美国西部成百万吨页岩中提炼出油来？如果以上办法中有哪些具有实用价值的话，现在该如何设计工厂以便从这些替代能源中得到最大的收益？

(h)所选择的燃料需以多大速率燃烧才能得到符合工厂预期需要的能量？

(i)要燃烧一定量的燃料需输入多少空气？是提供恰好和

燃料反应所需的足量氧气还是稍多一些以提高燃料完全燃烧的可能性？要多多少？要不要将空气预热来提高蒸汽发生的效率？如果这样，热烟气能用来实现这种预热吗？

(i) 锅炉必须承受多高的温度和压力？要用何种材料制造？燃料和空气应如何输入？如何回收灰分和烟气？

(k) 蒸汽管应当通过燃烧区还是应埋置在炉壁中。应当有多少根管子，什么尺寸，什么材料？蒸汽将在多大压力和温度条件下产生？

(l) 应当安装何种型号的过程变量测量和控制仪表以控制发电厂的日常运行？工厂运行中可能出些什么差错？如何使设计的系统能减少各种可能发生的故障？可能会出现的问题对在该地区工作的人员存在潜在的危害吗？如果这样，这种系统能忽视安全而进行设计吗？应当安装何种警报装置，来警告在可能发生某种故障的地区工作的人们？是否应当在该系统中设计一种自动切断程序，以便在人们能反应过来以前，即使一个细微的故障也不致于造成重大灾祸？如果需要，采用何种程序？

(m) 归根结蒂，是建造和经营发电厂而不由本地公用事业公司供电，还是花费更多的钱换得电力以避免资金消耗、燃料管理和固体废物处理等问题，以及由于电厂现场而引起对环境潜在的危害，这两种办法哪一种更好呢？

例 3

在新陈代谢的过程中，人体会产生一定的废物，这些废物由细胞和组织中的血液所吸收，然后在肾中从血中过滤出去，最后在尿中排泄。当肾丧失其功能，这些无法排泄的废物就聚集在血中。当它们的浓度足够高时，病人就会死亡。

当肾功能失常时，有两个抢救的措施可以采取。第一个

措施是移植一个健康的肾脏，这取决于能否找到某个乐意捐赠肾脏的人，这个办法是很费钱的，并且常会因为接受移植者的身体排斥移植上去的器官而失败。第二个措施是使用人工肾，这是一种能完成本应由肾脏完成的、从血中清除废物的体外装置。一般的方法是建立一个循环，让血从病人手臂的一根动脉中流出，通过净化装置再回到静脉中去。在人工肾的操作中，是为了从流动的物料中清除好几种物质，这种操作化学工程师已处理过多年（在其它情况下）；事实上，和医生合作工作的化学工程师已经走在人工器官发展的前列。用于大多数人工肾的特殊过程称为渗析法：血液在半渗透膜的一侧流动，最初不含废代谢物的流体在另一侧流动，废物从血中渗出，通过膜渗到另一侧的流体中，流体一俟离开装置即弃去。

设计这种装置所涉及的工程问题是很多的。什么样的膜材料能允许废物通过而将蛋白质保留在血液中？它应该多厚？典型的膜厚为千分之几英寸——你如何制作这样薄的膜，而在检查它们时不致用错误的方式撕裂或刺穿它们？膜应是平行层叠起来，血液和渗析液在各层之间流动呢，还是应当是薄壁纤维管内部为血，外部为渗析液，或者与此相反呢？病人的心脏是否能将血液流抽送过渗析器，还是应该外加一台体外泵帮助循环？膜会不会出现泄漏，系统会不会出现故障？渗析液的流速应当是多少？能否制造出可以避免清洗麻烦的人工肾？它能制成贴在身体上的形式以便病人不需要每星期花费24小时躺在床上进行渗析吗？应当怎样做才能使血的凝结限度最低？是否有一些在各方面都是有利的替代渗析的方法（例如能使血通过一层材料，来吸收废物）？有没有足够的资料来评价它们，或者还应进行实验室研究以取得必要的数据？何种研究？什么数据？能否对人工肾进行充分明确的描述（模

型),以便在病人初步诊断的基础上确定合适的设备和操作条件?

在这些例子中提出的不同问题显然是极其广泛的,以致不能绝对的象对管道工程的数学分析那样,把它们归纳成简单的类型。而且,它们并不全是单纯的化学工程问题:每当化学工程师需要的时候,机械工程师就设计锅炉和热交换器,仪表的设计更经常是电气工程师而不是化学工程师的本职工作。因此这不全是纯粹的工程问题,必定不会有哪个工程师不和医生合作或商量就试图设计一种人工肾。更没有什么人会试图由他们自己来判断他们的设计是否可行,即使他们能设法找到一个心甘情愿的病人。

上述所有问题中的单个性能通常由那些自称为化学工程师的人试图加以解决。为解决这些问题所需的一些专业知识会出现在以后的课程之中,其中一小部分在本书中讲述,大部分需在毕业以后学习。然而,有了一些与正在思考之中的专门问题没有直接关系的、但可提出和解决工程问题的基本方法。这些技术究竟是什么,如何并何时使用它们便是本书的任务。

第二章 工程计算基础

第一章的例子提出了属于化学工程问题的范围。这个范围包括传统的化学过程领域和诸如环境科学和技术以及生物医学工程这样一些相对新的领域。这些例子所描述的体系，即一个化学制造过程，一台发电机和污染控制设备，以及一种人工器官，它们之间的差别是很明显的；在本章中我们要讨论它们的相似点。

一个相似点是所有被描述的体系都包括过程，即把原料(A和B,未处理的污水，尿毒症患者的血)转变成所要求的产品(C,处理过的污水，净化的血)的操作。在新过程的设计或已有过程的分析中，有关的许多问题都有一定的样式：给出原始物料的数量和性质，计算产物的数量和性质，或者与此相反。

在本书中我们将概述解决这类问题所用的系统方法。本章要介绍表示体系变量数值的基本方法和建立并求解关联这些变量的方程的基本方法。在第三章我们讨论与过程分析有具体关系的变量，即温度，压力，化学组成以及原料和产物的数量或流速，叙述它们是如何解释、计算以及在某些情况下被测量的。在第四章中将介绍从过程变量的测量数据中选出所需数据的基本技术。

本书的第二和第三部分讨论质量和能量守恒定律，它说明了化学过程、发电厂、人体、核反应堆和类似过程的输入和输出的关系。这些自然定律组成所有过程设计和分析的基本

结构;同样,在下一节开始提出的方法为这些定律的各种应用打下了基础。

2-1 单位和因次

一个测量的量或计算的量有一个数值(2.47)和一个单位(不论2.47的什么单位)。一个式子既写出每个量的数值又写出它的单位,这在大多数工程计算中是很有用的,在许多计算中是必不可少的:

2英尺,1/3秒,4.29英里,6个番茄,……

因次,是一种能够测量的性质,例如长度,时间,质量或温度,或者是一种能够计算的性质,即把别的因次进行乘、除,例如长度/时间(速度),长度³(体积),或质量/长度³(密度)。可测量的单位(与可计算单位不同)是由惯例、习惯或定律定义的因次的特定值,例如质量为克,时间为秒,长度为厘米或英尺等等。

当量相加、减、乘、除时,单位可以象代数变量那样对待。只有当单位是一样的时候,两个量的数值才可以加加减减:

$$3\text{ft} - 1\text{ft} = 2\text{ft} \quad (3x - x = 2x)$$

而 $3\text{ft} - 1\text{in}(\text{或}1\text{s}) = ? \quad (3x - y = ?)$

另一方面,数值及其对应的单位总是可以通过乘法或除法而组合:

$$3\text{ft} \times 4\text{lb} = 12\text{ft} \cdot \text{lb}$$

$$\frac{5\text{mile}}{2\text{h}} = 2.5 \frac{\text{mile}}{\text{h}}$$

$$\frac{7\text{mile}}{\text{h}} \times 4\text{h} = 28\text{mile}$$

$$3\text{ft} \times 4\text{ft} = 12\text{ft}^2$$

$$6\text{in} \times 5 \frac{\text{in}}{\text{s}} = 30 \frac{\text{in}^2}{\text{s}}$$

$$\frac{6g}{2g} = 3 \quad (3 \text{ 是无因次量})$$

2-2 单位的换算

一个测得的量能用具有适当因次的任何单位来表示。例如,一个特定的速度,可以用ft/s, mile/h, cm/year 或任何其它长度单位对时间单位的比值来表示。速度的数值自然决定于所选择的单位。

一个给定量的两个表达式之间的等值关系可以用一个比值来确定:

$$\frac{1\text{ft}}{12\text{in}} \quad (1 \text{ 英尺每 } 12 \text{ 英寸}) \quad (2-2-1)$$

$$\frac{12\text{in}}{1\text{ft}} \quad (12 \text{ 英寸每英尺}) \quad (2-2-2)$$

$$\left(\frac{12\text{in}}{1\text{ft}}\right)^2 = \frac{144\text{in}^2}{1\text{ft}^2} \quad (2-2-3)$$

式(2-2-1)、(2-2-2)和(2-2-3)这种形式的比称为换算因子。

要把由一种单位表示的某个量换算成用另一种单位表示的等值量,只要把所给的量乘上换算因子(新单位/老单位)就可以了。例如,把36英寸换算成用英尺表示的等值量,写成

$$36\text{in} \times \frac{1\text{ft}}{12\text{in}} = 3\text{ft} \quad (2-2-4)$$

(注意老单位如何消去,留下所要的单位)另一种书写这个式子的方法是用垂直线来代替乘号

$$\frac{36\text{in}}{12\text{in}} \left| \frac{1\text{ft}}{12\text{in}} \right| = 3\text{ft}$$

在这类计算中,消去单位,是避免将除法错成乘法这类常见错误的最好方法。在上面例子中,因为英寸消去了,仅在左边留下英尺,可知答案是正确的,而

$$\frac{36\text{in}}{12\text{in}} \left| \frac{12\text{in}}{1\text{ft}} \right| = 432 \frac{\text{in}^2}{\text{ft}}$$

显然是错误的(更确切地说,它不是你打算计算的式子)。

如果给出一个具有复合单位(例如mile/h, cal/g·°C)的量,并要把它换算成用另一套单位表示的等值量,列出因次式;在左边写上这个量及其单位,再写上用来消去老单位并用所需要的单位来替代的换算因子的单位,然后填上换算因子的数值并进行必要的算术运算来求出所要的值(见例2-2-1)。

思考题

1. 何谓换算因子?
2. s/min(s为秒)的换算因子是什么?
3. min²/s²的换算因子是什么?(见式2-2-3)
4. ft³/in³的换算因子是什么?

例2-2-1 单位换算

把加速度lin/s²换算成用mile/year²表示的等值量。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad & 1 \frac{\text{in}}{\text{s}^2} \left| \frac{3600^2 \text{s}^2}{1 \text{h}^2} \right| \left| \frac{24^2 \text{h}^2}{1 \text{d}^2} \right| \left| \frac{365^2 \text{d}^2}{1 \text{year}^2} \right| \left| \frac{1 \text{ft}}{12 \text{in}} \right| \left| \frac{1 \text{mile}}{5280 \text{ft}} \right| \\ &= \frac{(3600 \times 24 \times 365)^2}{12 \times 5280} \frac{\text{mile}}{\text{year}^2} = 1.57 \times 10^{10} \frac{\text{mile}}{\text{year}^2} \end{aligned}$$

这个例子阐明了一个原则，就是提高一个量（特别是换算因子）的幂时，其单位也要提高到同一幂次。因此 h^2/d^2 的换算因子就是 h/d 的因子的平方

$$\left(\frac{24\text{ h}}{1\text{ d}}\right)^2 = 24^2 \frac{h^2}{d^2}$$

2-3 单位制

一种单位制包括下列几项：

1. 基本单位。即质量、长度、时间、温度、电流和光强度的因次的单位。

2. 倍数单位。它是基本单位的倍数或分数，例如分，小时和毫秒都是根据一秒的基本单位而定义的。倍数单位的确定是为了方便而不是为了必要；提到3年确实要比讲94608000秒方便多了。

3. 导出单位。它可由以下两种方法之一获得：

(a) 通过基本单位或倍数单位相乘和相除(cm^2 , ft/min , $\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$ 等等)。这种类型的导出单位称为复合单位。

(b) 按照复合单位而定义的等值量（例如， $1\text{ erg} = 1\text{ g}\cdot\text{cm}/\text{s}$, $1\text{ lb}_f = 32.174\text{ lb}_m\cdot\text{ft}/\text{s}^2$ ）。

1960年，一个国际会议制定了米制单位制，它正在科学和工程界迅速得到认可。它被称做“国际单位制”，简称SI制。SI制的两个基本单位——电流的安培和发光强度的坎德拉——在本书中用不到。第三个基本单位，温度开尔文将在以后讨论。其余几个单位，有长度的米(m)，质量的千克(kg)和时间的秒(s)。

SI制中用单位词冠来指示10的幂次。这些词冠中最常用

的和它们的缩写是mega(M)表示 10^6 (1megawatt = 1MW = 10^6 瓦特), kilo(k)表示 10^3 , centi(c)表示 10^{-2} , milli(m)表示 10^{-3} , micro(μ)表示 10^{-6} , 以及nano(n)表示 10^{-9} 。因此, 在厘米和米之间的换算因子是 10^{-2} m/cm和 10^2 cm/m。主要的SI制单位和词冠列于表2-3-1中。

表2-3-1 SI制和CGS制

基 本 单 位			
物 理 量	单 位		符 号
长 度	米	(SI)	m
	厘米	(CGS)	cm
质 量	千克	(SI)	kg
	克	(CGS)	g
摩 尔	摩尔		mol
时 间	秒		s
温 度	开尔文		K
电 流	安 培		A
发 光 强 度	坎德拉		cd

倍数单位词冠

兆(M) = 10^6

千(k) = 10^3

厘(c) = 10^{-2}

毫(m) = 10^{-3}

微(μ) = 10^{-6}

纤(n) = 10^{-9}

导出单位

物理量	单位	符号	用基本单位表示的等值量
体 积	升	l(或L)	0.001m^3 1000cm^3
力	牛顿(SI) 达因(CGS)	N dyn	$1\text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2$ $1\text{g} \cdot \text{cm}/\text{s}^2$
压 力	帕斯卡(SI)	Pa	$1\text{N}/\text{m}^2$
能, 功	焦耳(SI)	J	$1\text{N} \cdot \text{m} = \text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$
	尔格(CGS)	erg	$1\text{dyn} \cdot \text{cm} = 1\text{g} \cdot \text{cm}^2/\text{s}^2$
	卡	cal	$4.184\text{J} = 4.184\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$
功 率	瓦	W	$1\text{J}/\text{s} = 1\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$

SI制在书写大数字时,习惯用空白而不用逗号:例如,对34,607写作34 607。本书将自始至终使用这种记法。

CGS制和SI制几乎完全相同,主要的不同是CGS制用克(g)和厘米(cm)而不用千克和米作为质量和长度的基本单位。CGS制的主要单位也列于表2-3-1中。

美国工程制的基本单位是:长度用英尺(ft),质量用磅质(lb_m),时间用秒(s)。该制有两个主要难题,第一是与米制不同,出现了不是10的倍数的换算因子(例如1ft/12in);第二是与力的单位有关,这在下一节中讨论。

通过查取本书末附录B表格中物理量的比值可以得到从一种单位制换算到另一种时的因子。一张大型的换算因子表列于化学工程师手册的封三上,在该手册的1-24至1-27页上还有另一张表。

思考题

1. 下列题中需要的换算因子(数值和单位)是什么?

(a) 米换算到毫米。

(b) 纤秒换算到秒。

(c) 平方厘米换算到平方米。

(d) 立方英尺按算到立方米(利用书末附录B的换算因子表)。

(e) 马力换算到每秒英热单位。

2. SI制中速度的导出单位是什么? CGS制中呢? 美国工程制中呢?

例2-3-1 单位制之间的换算

把 $23 \text{ lb} \cdot \text{ft} / \text{min}^2$ 换算成用 $\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{s}^2$ 表示的等值量。

解 如前,先写出因次式,填入换算因子的单位(新的/老的),然后填入这些因子的数值,再进行运算。结果是

$$\begin{aligned} & \frac{23 \text{ lb} \cdot \text{ft}}{\text{min}^2} \cdot \frac{0.454 \text{ kg}}{1 \text{ lb}} \cdot \frac{100 \text{ cm}}{3.28 \text{ ft}} \cdot \frac{1 \text{ min}^2}{(60)^2 \text{ s}^2} \quad \left(\begin{array}{l} \text{单位消去后} \\ \text{留下 } \text{kg} \cdot \text{cm} / \text{s}^2 \end{array} \right) \\ & = \frac{(23)(0.454)(100) \text{ kg} \cdot \text{cm}}{(3.28)(3600) \text{ s}^2} = 0.090 \frac{\text{kg} \cdot \text{cm}}{\text{s}^2} \end{aligned}$$

2-4 力和重量

根据牛顿第二运动定律, 力正比于质量和加速度的乘积(长度/时间²)。因此,力的自然单位是 $\text{kg} \cdot \text{m} / \text{s}^2$ (SI), $\text{g} \cdot \text{cm} / \text{s}^2$ (CGS)和 $\text{lb}_m \cdot \text{ft} / \text{s}^2$ (美国工程制)。在科学和工程问题中力是经常出现的,因而,在所有的计算中都要采用这些复杂的单位是不方便的。为避免这种情况,已在每种单位制中规定了力的导出单位。在米制中,力的导出单位(SI制中是牛顿,CGS制中是达因)规定为等于自然单位:

$$1 \text{ 牛顿(N)} \approx 1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2 \quad (2-4-1)$$

$$1 \text{ 达因(dyn)} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm/s}^2 \quad (2-4-2)$$

在美国工程制中,力的导出单位——称为磅力(lb_f)——定义为单位质量(1lb_m)与海平面及45°纬度时的重力加速度的乘积,其值为32.174ft/s²;

$$1 \text{ lb}_f = 32.174 \text{ lb}_m \cdot \text{ft/s}^2 \quad (2-4-3)$$

在美国工程制中质量的单位和力的单位都叫做磅,这种情况是引起普遍混乱的根源。应该记住它们的区别,lb_f和lb_m不再是相同的,就象一踢和一脚不再是相同的一样。

把力从规定单位(例如牛顿)换算成自然单位(kg·m/s²),必须用到换算因子,通常由符号g_c表示。从对前面单位的规定式——对牛顿的式(2-4-1),对达因的式(2-4-2)和对磅力的式(2-4-3)——换算因子是

$$\begin{aligned} g_c &= 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m/s}^2}{\text{N}} = 1 \frac{\text{g} \cdot \text{cm/s}^2}{\text{dyn}} \\ &\approx 32.174 \frac{\text{lb}_m \cdot \text{ft/s}^2}{\text{lb}_f} \end{aligned} \quad (2-4-4)$$

把具有规定单位的力与质量和加速度关联起来的式子是

$$F = ma/g_c \quad (2-4-5)$$

一个物体的重量,是地球的地心引力施于该物体上的力。假定质量为m的物体受到地心引力W(W解释为该物体的重量),并假定该物体正在自由落下,其加速度为g。该物体的重量、质量和自由落体加速度关联成式(2-4-6),

$$W = mg/g_c \quad (2-4-6)$$

重力加速度的改变与吸引体(在大多数问题中为地球)的质量成正比,并和吸引体与被吸引体的质量中心之间的距离平方成反比。在每种单位制中,在海平面和45°纬度时的g值及

g/g_c 的对应值在下面给出每种单位； g 随地球表面的位置 和（在适度范围内的）高度变化不大，因而所给出的值可用于大多数质量和重量之间的换算。

$$\begin{aligned} g = 9.8066 \text{ m/s}^2 &\rightarrow g/g_c = 9.8066 \text{ N/kg} \\ g = 980.66 \text{ cm/s}^2 &\rightarrow g/g_c = 980.66 \text{ dyn/g} \\ g = 32.174 \text{ ft/s}^2 &\rightarrow g/g_c = 1 \text{ lb}_f/\text{lb}_m \end{aligned} \quad (2-4-7)$$

注意： g 是加速度，而 g_c 是从一种力的单位换算到另一种单位时的因子。在SI制和CGS制中这不是引起混乱的根源，但在美国工程制中却是，因为 g 和 g_c 在数值上几乎相等。记住 g 随位置而变化——在地球表面的不同点它的数值是不同的，并且在月球上和在地球上其值也不同——但是 g_c 是一个常数，并且总是具有式(2-4-4)所给定的值。

在不同单位制中把一种力的单位换算到另一种单位所需的因子可在一般的手册中查得。

思考题

1. g_c 是怎样解释的，在SI制，CGS制和美国工程制中它的数值各是多少？

2. $2 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$ 的力相当于多少牛顿？ $2 \text{ lb}_m \cdot \text{ft/s}^2$ 的力相当于多少 lb_f ？

3. 如果某地的重力加速度 $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ ，一个物体正静止在该地的地面上，该物体的加速度是 9.8 m/s^2 吗？

4. 假定一物体在海平面上重 9.8 N 。它的质量是多少？在月球上它的质量是大些，小些还是与此相同？它的重量又如何呢？

5. 假定一个物体在海平面重 2 lb_f 。它的质量是多少？在地球中心它的质量是大些，小些还是与此相同？它的重量又

如何呢？（小心！）

例2-4-1 重量和质量

水的密度是 $62.4 \text{ lb}_m/\text{ft}^3$ 。(a)在海平面和 45° 纬度处；
(b)在丹佛，科罗拉多（均为美国地名），那里的高度是 5374 ft ，
重力加速度是 32.139 ft/s^2 。 2.000 ft^3 的水应多重？

解 水的质量是

$$M = (62.4 \frac{\text{lb}_m}{\text{ft}^3}) (2 \text{ ft}^3) = 124.8 \text{ lb}_m$$

水的重量是

$$W (\text{lb}_f) = (124.8 \text{ lb}_m) \frac{g}{g_c} \left(\frac{1 \text{ lb}_f}{1 \text{ lb}_m} \right)$$

(a) 在标准状态 $g/g_c = 1 \text{ lb}_f/\text{lb}_m$ ，故 $W = 124.8 \text{ lb}_f$

(b) 在丹佛， $g/g_c = 32.139/32.174 = 0.9989$ ，

$$W = 124.7 \text{ lb}_f$$

如此例所示，只要你留在地球表面上，取 $g/g_c = 1 \text{ lb}_f/\text{lb}_m$ ，所产生的误差通常是很小的，在卫星上或在另一个星球上则就是另一回事了。

2-5 因次一致性和无因次量

我们开始讨论单位和因次时曾说过，只有单位相同时，几个量才能相加和相减。这个论点提供了如下规则：

每一个正确的式子的因次必定是一致的；这就是，在该式子两边所有各项必须有相同的单位。

考虑下式

$$V (\text{ft/s}) = V_0 (\text{ft/s}) + g (\text{ft/s}^2) t (\text{s})$$

这个式子是同因次的, 因为 V , V_0 和 gt 各项有相同的单位(ft/s)。另一方面, 式子 $V = V_0 + g$ 不可能是同因次的(为什么不呢?), 因此它是不正确的。

上述规则反过来讲不一定是对的, 即一个式子可以是同因次而又是错的。例如, 如果 M 是某物体的质量, 则式 $M = 2M$ 是同因次的, 但它明显地是不对的。

例2-5-1 因次的一致性

考虑下式

$$D(\text{ft}) = 3t(\text{s}) + 4$$

(a) 如果式子是正确的, 常数3和4的单位是什么?

(b) 导出时间用分, 距离用米来表示的式子。

解 (a) 因为式子是同因次的, D 、 $3t$ 和4都必须具有相同的单位(ft)。因此常数必定是3ft/s和4ft。

(b) 规定所变量 D' (m)和 t' (min)。新老变量之间的等值关系是

$$D(\text{ft}) = \frac{D'(\text{m})}{1\text{m}} \left| \frac{3.2808\text{ft}}{1\text{m}} \right| = 3.28D'$$

$$t(\text{s}) = \frac{t'(\text{min})}{1\text{min}} \left| \frac{60\text{s}}{1\text{min}} \right| = 60t'$$

把这两个表达式代入所给的式子

$$3.28D' = (3)(60t') + 4$$

各项都除以3.28后简化得

$$D'(\text{m}) = 55t'(\text{min}) + 1.22$$

练习: 55和1.22的单位是什么?

最后的例子说明, 用因次相同而单位不同的新变量, 改写一个式子的一般步骤为:

1. 规定具有所要单位的新变量(例如, 在老变量符号上加

一撇)。

2. 按照对应的新变量写出每一个老变量的表达式。

3. 在原式中代入这些表达式并加以简化。

无因次量可以是纯数字(2, 1.3, $\frac{5}{2}$), 也可以是无最后单位的几个变量的乘积组合:

$$\frac{M(g)}{M_0(g)}, \quad \frac{D(\text{cm})V(\text{cm/s})\rho(\text{g/cm}^3)}{\mu(\text{g/cm}\cdot\text{s})}$$

象 M/M_0 或 $DV\rho/\mu$ 那样的量也叫做无因次群。

指数(象 x^2 中的 2), 超越函数(象 $\log, \exp \equiv e, \sin, \dots$) 和超越函数的自变量(象 $\sin x$ 中的 x) 必须是无因次量。例如, 10^2 有完整的意思, 而 10^{2t} 是没有意义的, 就象 $\lg(20\text{s})$ 或 $\sin(3\text{dyn})$ 没有意义一样。

例2-5-2 因次一致性和无因次群

某量 k 与温度 T 间的关系, 如下式所示:

$$k \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \right) = 1.2 \times 10^5 \exp \left(-\frac{20000}{1.987 T} \right)$$

数量 20000 的单位是 cal/mol, T 的单位是 K (开尔文温度)。
 1.2×10^5 和 1.987 的单位是什么?

解 因为式子必须在因次上一致, 而 \exp 是无因次的, 所以 1.2×10^5 必定有与 k 同样的单位 $\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ 。而且, 因为 \exp 的自变量必须是无因次的, 因此可以写出

$$\frac{20000 \text{ cal}}{\text{mol}} \left| \frac{1}{T(\text{K})} \right| \frac{\text{mol} \cdot \text{K}}{1.987 \text{ cal}} \quad (\text{全部单位都可消去})$$

答案就是

$$1.2 \times 10^5 \text{ mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s} \quad \text{和} \quad 1.987 \text{ cal}/\text{mol} \cdot \text{K}$$

思考题

1. 什么是因次的一致性方程? 如果一个方程在因次上是一致的, 它一定是正确的吗? 如果一个式子是正确的, 它一定是同因次的吗?

2. 如果 $y(\text{m/s}^2) = az(\text{m}^3)$, a 的单位是什么?

3. 何谓无因次群? $r(\text{m})$, $s(\text{m/s}^2)$ 和 $t(\text{s})$ 通过什么样的乘积组合可以构成无因次群?

4. 如果 $z(\text{lb}_t) = a \sin(Q)$, a 和 Q 的单位是什么?

2-6 算术运算: 科学记法, 有效位数和精确度

在过程计算中经常要遇到很大的数和很小的数。表示这种数的一个简便方法是利用科学记法, 即把一个数表示为另一个数(通常在 0.1 和 10 之间)和 10 的某个幂次的乘积。例如:

$$123000000 = 1.23 \times 10^8 \text{ (或 } 0.123 \times 10^9 \text{)}$$

$$0.000028 = 2.8 \times 10^{-5} \text{ (或 } 0.28 \times 10^{-4} \text{)}$$

一个数的有效位数是指从左边第一个非零数字到 (a) 在有小数点的情况下, 右边最后一个数字(零或非零), 或者 (b) 如果没有小数点的话, 数的最后非零数字。例如

2300 或 2.3×10^3 有两个有效位数

2300. 或 2.300×10^3 有四个有效位数

2300.0 或 2.3000×10^3 有五个有效位数

23040 或 2.304×10^4 有四个有效位数

0.035 或 3.5×10^{-2} 有两个有效位数

0.03500 或 3.500×10^{-2} 有四个有效位数

(注意, 如果使用科学记法的话, 有效位数的数目是容易表示

和看出来的)。

在一个测量或计算量发表时,其中,有效位数用来表示已知量的精确性:有效位数越多,这个值就越精确。一般来说,如果用三位有效数字记录一个测量量的值,即表示这些数字的第三位的值可以有0.5那么多的偏差。这就是说,如果记录下质量是8.3g(两位有效数字),即表示该质量位于8.25和8.35克之间的某处,因而如果有8.300g的值(四位有效数字),即表示该质量位于8.2995和8.3005克之间。

然而,注意这个规则只能用于测量或由测量所算得的数。如果一个量已精确地知道——象纯粹的整数(2)或者是计算量而不是测量量(16个桔子)——这样的值隐含有无穷位数的有效数字(5头奶牛实际上是指5.0000…头奶牛)。

一个经验法则是,当两个或更多个量由乘和(或)除组合起来的时候,答案中有效数字的数目应等于乘项或除项中最小有效位数。如果计算所得的最初答案违反这个规则,就必须把该答案的有效位数的数目减少到最大许可值,不过如果几步计算是连续完成的,则对中间量多取一位有效数字,而仅将最后答案保持规定的有效数字数目,这是合适的。例如:

$$\begin{array}{rcccl} (3) & (4) & (7) & (3) & \\ (3.57) & (4.286) & = & 15.30102 \rightarrow & 15.3 \\ (2) & (4) & (3) & & \\ (5.2 \times 10^{-4}) & (0.1635 \times 10^7) & / & (2.67) & \\ (10) & (2) & (2) & & \\ = 122.471901 \rightarrow & 1.2 \times 10^2 = & 120 & & \end{array}$$

(上面一排圆括号中的数量表示所给数中的有效位数。)

加、减法则与和数中最后一个有效数字的位置有关,这就是说,该数字的位置与小数点的位置有关。这个规则是,当两

个或更多个数相加或相减时，应将每个数的最终的有效数字的位置进行比较。在这些位置中，在左边最远的那个有效位数就是和数最后容许的有效数字的位置。

下面是应用这个规则的几个例子，其中箭头(↓)表示每个数的最后一个有效数字。

$$\begin{array}{r}
 \downarrow \\
 1530 \quad \downarrow \\
 - \quad 2.56 \\
 \hline
 1527.44 \longrightarrow 1530
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc}
 \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
 1.0000 + 0.036 + 0.22 = 1.2560 = 1.26
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & & & \downarrow & & \downarrow \\
 2.75 \times 10^8 + 3.400 \times 10^4 = (2.75 + 0.03400) \times 10^8 \\
 \downarrow \\
 = 2.78400 \times 10^8 \longrightarrow 2.78 \times 10^8
 \end{array}$$

最后，当被省略的数字是5时的经验法则是，总是使最终的数的最后一个数字圆整为偶数：

$$1.35 \longrightarrow 1.4$$

$$1.25 \longrightarrow 1.2$$

思考题

1. 用科学记法表示下列各量，并指出每个量有多少个有效数字。

$$(a) 12200; (b) 12200.0; (c) 0.003040$$

2. 用标准小数形式表示下列量，并指出每个量有多少个有效位数。

$$(a) 1.34 \times 10^5; (b) 1.340 \times 10^{-2}; (c) 0.00420 \times 10^8$$

3. 下列每题的各答案中，应有多少个有效数字？(c) 和 (d) 的解法是什么？

$$(a) (5.74)(38.27) / (0.001250);$$

(b) $(1.76 \times 10^4)(0.12 \times 10^{-6})$;

(c) $1.000 + 10.2$; (d) $18.76 - 7$

4. 把下列每个数字圆整成具有三位有效数字

(a) 1465; (b) 13.35; (c) 1.765×10^{-7}

习 题

在叙述这些问题时, 并没有给全解答它们所需的全部数据。任何缺少的数据都能在美国《化学工程师手册》中找到。

1. 利用因次方程, 换算

(a) 4分钟到毫秒;

(b) 5英里/小时到码/星期;

(c) $30 \text{ ft}^3/\text{min}^2$ 到 in^3/s^2 (见例2-2-1)。

2. 利用书末附录B的换算因子表, 换算

(a) 100 mile/h 到 ft/s;

(b) $3 \text{ g}/\text{cm}^3$ 到 lb_m/ft^3 (见例2-3-1);

(c) 300 J/min 到 马力。

3. 计算下列各数

(a) 三年有多少秒数;

(b) 1平方码有多少平方厘米;

(c) 2 lb_f 有多少牛顿;

(d) $1 \text{ lb}_f/\text{in}^2$ 有多少 dyn/cm^2 。

4. 给出一个量为 $200 \text{ ft} \cdot \text{lb}_f/\text{min} \cdot \text{t}$ 。用下列两种单位制表示这个量。

(a) SI制单位; (b) CGS制单位。

5. 1953水星牌车每加仑油能跑17英里。Baton Rouge 和 Bogalusa 两地间相距约100英里, 两地的汽油平均价格为55美分/加仑。进行这次旅行要花多少钱? (用单一的因次方程

来解)

6. 在1970年的一篇社论中, 伦敦观察家援引了英国航空公司的如下论述, 一架超音速飞机(SST)在每小时的飞行中消耗5320标准加仑煤油。社论还预测, 到1980年将有380架SST投入运行, 并预测由于经济上的原因, 每架飞机每天必须飞行14小时。到1980年, 世界上每年原油的总产量将为 4.02×10^9 公吨左右(1公吨 = 1000kg), 并且生产1吨煤油大约要消耗7吨原油。在1980年所生产的原油有多大百分数将用来制造SST燃料?

数据: 煤油的密度是 0.965g/cm^3 。

7. (a) 10lb_o 物体的重量是多少lb_f? (见例2-4-1)

(b) 10kg 物体的重量是多少N?

(c) 4539g 物体的重量是多少lb_f?

8. 一水银柱直径是3mm, 高是72cm (水银的密度是 13.6g/cm^3)。它的重量是多少N? 多少lb_f? 它的质量是多少lb?

9. 根据阿基米德定理, 流体施于一浸没物体上的浮力等于被该物体排开的流体重量。今有 $30\text{cm} \times 30\text{cm} \times 30\text{cm}$ 的木块浮于四氯化碳的桶中。木块的顶部高于液体表面20.7cm。木材的密度是 0.5g/cm^3 。计算 CCl_4 的密度。

10. fern解释为加速1质量单位(称为bung), 具有月球表面重力加速度(m/s^2) (是地球正常重力加速度的1/6)所需的力的单位。

(a) 在这个体系中 g_c 是多少? (给出它的数值和单位)

(b) 在月球上3bung物体的重量是多少fern? 在克利富兰(美国地名), 同样物体的重量是多少?

11. 下式

$$\Delta P = \frac{14LV\mu}{D^3}$$

在因次上是否一致? (ΔP 是压降, lb_f/ft^2 ; 14 是无因次常数; L 是管长, ft ; V 是流体速度 ft/s ; μ 是流体粘度, $\text{lb}_m/\text{ft}\cdot\text{s}$; D 是管子直径, ft 。)如果该式不是同因次的, 在该式右边必须加上什么量才能使它成为同因次的?

12. 在取得必要数据以后, 通过一种特殊形式的塔填料的压降的经验公式如下:

$$\Delta P = 5.3 \frac{\mu^{0.15} N \rho^{0.85} \bar{V}^{1.85}}{D^{1.15}}$$

式中: ΔP = 压降, lb_f/ft^2 ;

μ = 流体粘度, $\text{lb}_r/\text{ft}\cdot\text{s}$;

N = 填料厚度, ft ;

ρ = 密度, lb_m/ft^3 ;

\bar{V} = 平均速度, ft/s ;

D = 填料直径, ft 。

(a) 5.3 的单位是什么? (见例 2-5-1a)

(b) 假定给出用 SI 制单位表示的数据 (质量用 kg , 长度用 m), 并因为有如此大量的计算要进行, 所以宁可使用这些给出的数据而不把它们全部换算成美制单位。修改所给的式子, 以便使所计算的压降仍可用 lb_f/ft^2 而其它各项为 SI 制单位 (见例 2-5-1b 及该例下而三步程序)。

13. 直径为 D (mm) 的晶种放在一种溶有盐的溶液中, 观察到新晶体在恒速 r 下 (晶体/分) 成核。用不同直径的晶种进行的实验表明成核速率随晶种直径的变化为

$$r\left(\frac{\text{晶体}}{\text{分}}\right) = 200D - 10D^2 \quad (D \text{ 为 mm})$$

(a) 常数200和10的单位是什么? (假设这个方程是正确的, 因此因次是一致的。)

(b) 用 D (英寸)表示的 r (晶体/秒)的式子是什么?

14. 某流体密度的经验式为

$$\rho = 1.13 \exp(1.2 \times 10^{-10} P)$$

式中: ρ = 密度, g/cm^3 ;

P = 压力, N/m^2 。

(a) 1.13和 1.2×10^{-10} 的单位是什么? (见例2-5-2)

(b) 导出为 $P(\text{lb}_f/\text{in}^2)$ 的函数 $\rho(\text{lb}_f/\text{ft}^3)$ 的式子。

15. 根据观察, 一种微生物繁殖体积按下式增长:

$$V(\text{cm}^3) = e^t$$

式中: t 是时间, 单位为秒。

(a) 导出用 $t(\text{h})$ 表示的 $V(\text{in}^3)$ 的表达式。

(b) 在2-5节中看到, 指数函数及其自变量都必须是无因次的。所给的式子似乎在这两方面都违反了这个规则, 但这个式子还是正确的。你能够解释这种矛盾的现象吗? (提示: 看一看(a)的答案)

16. 雷诺数是在分析流体的流动时经常出现的无因次量。对管道中的流动, 它定义为 $DV\rho/\mu$, 式中 D 是管子直径, V 是流体的速度, ρ 是流体的密度, μ 是流体的粘度。对一个特定的体系, $d = 4.0 \text{ cm}$, $V = 10.0 \text{ ft/s}$, $\rho = 0.700 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.18 \text{ 厘泊}$ ($1 \text{ 厘泊} = 6.72 \times 10^{-4} \text{ lb}_m/\text{ft}\cdot\text{s}$)。计算雷诺数。(记住这是无因次量。)

17. 下列无因次式子表示在固体颗粒悬浮于流动气体的体系中, 各变量值的关系

$$\frac{k_s d_p y}{D} = 2 + 0.6 \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \left(\frac{d_p V \rho}{\mu} \right)^{1/2}$$

$\mu / \rho D$ 和 $d_p V \rho / \mu$ 都是无因次群。 k_s 是一个系数，它表示某种特定的物质从气体向固体颗粒转移的速率。

设计催化反应器需要 k_s 值。因为 k_s 难以直接求得，所以就代之测定或估算其它变量的值，并用所给的式子来计算 k_s 。各变量值如下：

$$d_p = 5.00 \text{ mm}, \quad y = 0.10 \text{ (无因次)},$$

$$D = 0.100 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad \mu = 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2,$$

$$\rho = 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^3, \quad V = 10.0 \text{ m}/\text{s}.$$

所测定的 k_s 值是多少？（表明单位）

18. 在某个单位换算问题中有如下表达式

$$Q = \frac{(34040)(0.8300)(5)(9.230 \times 10^7)}{(3.14159)(0.620 \times 10^{15})}$$

因子5是纯整数。计算 Q ，用科学记法和小数记法两种方法表示答案，使它有正确有效位数。

19. 完成下列计算，注意有效数字。

$$(a) (3.4)(2.75), \quad (b) (5.400 \times 10^3)/27;$$

$$(c) 1.487 + 23.8, \quad (d) (4.750 \times 10^4) - (8.60 \times 10^2)$$

第三章 过程和过程变量

过程是指能导致一种物料或物料的混合物发生物理或化学变化的任何一种操作或一系列操作。进入过程的物料称为输入物或进料，而离开过程的物料则叫做输出物或产物。过程设备是指在其中能进行组成过程的某种操作的装置。每个过程设备都和一套由进入和离开设备的物料组成的输入和输出过程流股相联。

作为一名化学工程师，要会设计单个过程设备（反应器，蒸馏塔，热交换器等等），管理过程的操作，或修改过程设计以适应原料或所需产品特性的变化。一般来说，要做到这些事中的任何一件，都必须知道进入或离开每个过程设备的物料的数量、组成和状态，如果以已有的设备为现象，则必定能够测量足够多这样的量来证实过程在设计时要完成哪些工作。

本章我们将提出定义，说明测量技术及表示过程的操作和单个过程设备特性的变量计算的方法。在以后几章，我们讨论如何利用这些变量中的某些测定值来计算那些不能直接测量的而又必须在全面设计或评价过程以前就知道的与过程有关的量。

3-1 质量和体积

物质的密度是每单位体积该物质的质量 (kg/m^3 , g/cm^3 , lb_m/ft^3 等等)。物质的比容是每单位质量该物质的

体积(m^3/kg , ft^3/lb_m 等等), 因此也就是密度的倒数。纯固体和液体的密度与温度和压力基本上无关, 并且可以在权威性参考书中查到(例如化学工程师手册3-6至3-44页上)。计算气体密度和液体混合物密度的方法在本书第六章中讲到。

物质的密度能用作换算因子, 把一定数量物质的质量和体积关联起来。例如, 四氯化碳的密度是 $1.595\text{g}/\text{cm}^3$, 因此 $20.0\text{cm}^3\text{CCl}_4$ 的质量是

$$\frac{20.0\text{cm}^3}{1} \left| \frac{1.595\text{g}}{\text{cm}^3} \right| = 31.9\text{g}$$

而 $6.20\text{lb}_m\text{CCl}_4$ 的体积是

$$\frac{6.20\text{lb}_m}{1} \left| \frac{454\text{g}}{1\text{lb}_m} \right| \left| \frac{1\text{cm}^3}{1.595\text{g}} \right| = 1765\text{cm}^3$$

一种物质的比重 SG , 是该物质的密度 ρ 对在规定状态下的参考物质密度 $\rho_{\text{参考}}$ 之比

$$SG = \rho / \rho_{\text{参考}} \quad (3-1-1)$$

对固体和液体来说, 最常用的参考物是 4.0°C 的水, 它的密度为:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{参考}}(\text{H}_2\text{O}, 4^\circ\text{C}) &= 1.000\text{g}/\text{cm}^3 \\ &= 1000\text{kg}/\text{m}^3 \\ &= 62.43\text{lb}_m/\text{ft}^3 \end{aligned} \quad (3-1-2)$$

(注意, 用 g/cm^3 表示的液体或固体的密度在数值上等于该物质的比重) 记法

$$SG = 0.6 \frac{20^\circ}{4^\circ}$$

意指以 4°C 水为基准, 某物质在 20°C 时的比重是 0.6 。

如果已知一种物质的比重, 把它和任一单位的参考物密度相乘, 可以得到用同样单位表示的该物质的密度。例如, 一

种液体的比重是2.0，它的密度就是 $2000\text{kg}/\text{m}^3$ 或 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $125\text{lb}_m/\text{ft}^3$ 。

思考题

1. 比重的单位是什么？
2. 某液体的比重是0.50。它的密度是多少 g/cm^3 ？它的比容是多少 cm^3/g ？它的密度是多少 lb_m/ft^3 ？ 3cm^3 该液体的质量是多少？18克液体占有多少体积？
3. 如果物质A和B的密度都是 $1.34\text{g}/\text{cm}^3$ ， 3cm^3 A和 3cm^3 B的质量一定相同吗？
4. 如果物质A和B的比重均为1.34， 3cm^3 A和 3cm^3 B的质量一定相同吗？为什么不同？

例3-1-1 质量，体积和密度

从表列比重值计算水银的密度(lb_m/ft^3)，并计算200kg水银所占的体积(ft^3)。

解 化学工程师手册p3-17列有水银在 20°C 时的比重是13.546。因此

$$\rho_s = (13.546)(62.43 \frac{\text{lb}_m}{\text{ft}^3}) = 845.7 \frac{\text{lb}_m}{\text{ft}^3}$$

$$V = \frac{200\text{kg}}{0.454\text{kg}} \left| \frac{1\text{lb}_m}{845.7\text{lb}_m} \right| \frac{1\text{ft}^3}{1} \approx 0.521\text{ft}^3$$

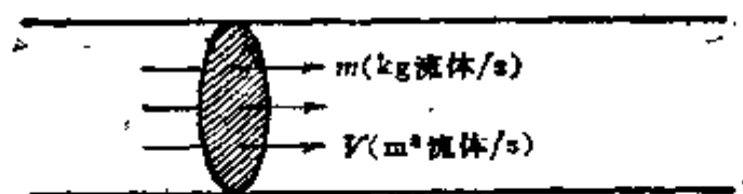
* 称为波美度(*Be)，A.P.I度(*A.P.I)和TWaddell度(*TW)等，专用密度单位很少使用，主要是在石油工业上使用。这些单位的定义和换算因子列于化学工程师手册p1-28上。

3-2 流 率

3-2a 质量流率和体积流率

连续过程就是物料从一处向另一处的移动，有时是在过程设备之间，有时是从生产装置到货运仓库，或者与此相反。物料在生产线上被输送的速率即为该物料的流率。

过程流股的流率可以用质量流率(质量/时间)或体积流率(体积/时间)来表示。假定一种流体(气体或液体)在下图所示的圆柱形管中流动，图中阴影区表示和流动方向垂直的截面。如果流体的质量流率为 $m(\text{kg/s})$ ，则每秒有 m 千克该流体通过横截面。如果在这个给定的横截面上流体的体积流率是 $V(\text{m}^3/\text{s})$ ，则每秒有 V 立方米该流体通过横截面。然而，此时 m



和 V 就是每秒通过横截面流体的质量和体积，它们不是独立量，而与流体密度 ρ 有关：

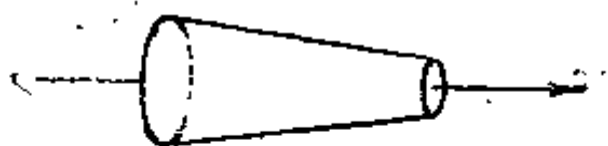
$$\rho = m/V \quad (3-2-1)$$

因此，流体密度就能用来把某一过程流股已知体积流率变换为该流股的质量流率，或相反。

对许多过程计算来说，必须知道过程流股的质量流率，但通常测量体积流率比较容易。因此，一般的步骤是测量 V ，并由 V 和该流股流体的密度计算 m 。

思考题

1. 在管道中, 正己烷($\rho = 0.659\text{g/cm}^3$) 的质量流率是 6.59g/s 。该己烷的体积流率是多少?
2. 在管道中, CCl_4 ($\rho = 1.595\text{g/cm}^3$) 的体积流率是 $100.0\text{cm}^3/\text{min}$ 。 CCl_4 的质量流率是多少?
3. 假定一种气体流过一锥形管。



进口和出口气体的质量流率是否相等? (记住质量守恒定律) 如果气体的密度不变, 这两处的体积流率各为若干? 如果由进口到出口的密度是减小的话, 又如何呢?

3-2-b 流率的测量

流量计是一种安装在过程管路上, 能连续提供管路中流速读数的仪表。两种常用流量计——转子流量计和孔板流量计——如图3-2-1所示。美国化学工程师手册5-8到5-17页上还介绍了其它许多流量计。

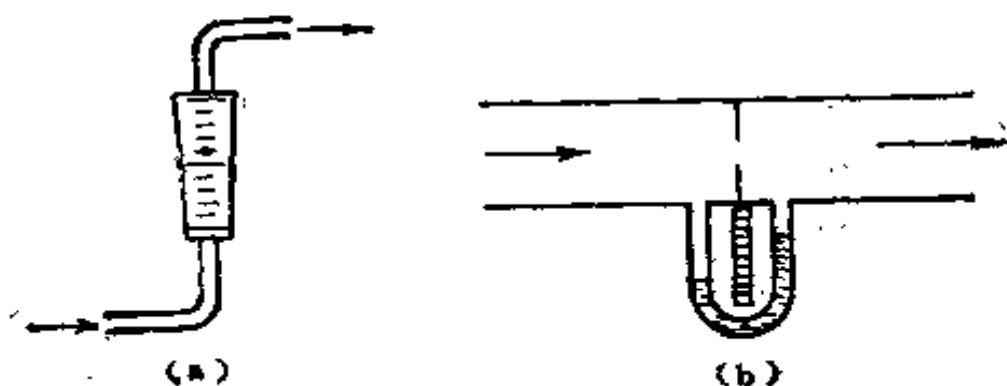


图3-2-1 流量计

转子流量计是内含一个浮子的锥形垂直管，流率越大，浮子在管中升得越高。孔板流量计在流道中是一个障碍物，它有一个流体可以通过的窄口。从孔板的上游一侧到下游一侧流体压力降低，压降（用差压计测量，在下一节介绍）随流率而变——流率越大，压降越大。

本章末的习题阐明了两种类型流量计的校正和使用。

思考题

1. 水的稳定流股经过漏斗注入量筒，时间恰好是30s，在这段时间中收集了50ml的水。流股的体积流率是多少？质量流率呢？

2. 何谓转子流量计？孔板流量计呢？

3. 用液体测得的转子流量计校正曲线（流率与浮子间的关系）常被错用于测量气体流率。你认为用这种方式求得的气体流率是太高还是太低？

3-3 化学组成

3-3a 摩尔和分子量

一种元素的原子量，是当指定 ^{12}C （核中包括6个质子和6个中子的碳的同位素）的质量为12，与之相比而言一个原子的质量。一种化合物的分子量是组成该化合物一个分子的所有原子的原子量之和。例如，氧原子（O）的原子量约为16，所以氧分子（ O_2 ）的分子量约为32。

物质的1克-摩尔（g-mol即SI制中的mol）是指用克来表示的这种物质的质量，在数值上等于其分子量的这样一种数

量。摩尔的其它形式(例如 kmol , lb-mol , t-mol 等等)可以相似地定义,例如,一氧化碳(CO)的分子量为28; $1\text{g-mol}^1 \text{CO}$ 就是28克, 1lb-mol 则为28 lb_m , 1t-mol 则为28吨,等等。简单地说,如果一种物质的分子量是 M ,那末这种物质就有 $M \text{ kg/k-mol}$, $M \text{ g/mol}$, 以及 $M \text{ lb}_m/\text{lb-mol}$ 。因此分子量可以用来作为把物质某个量的质量和摩尔数关联起来的换算因子。例如, 34kgNH_3 (NH_3 : $M=17$)相当于

$$\frac{34\text{kgNH}_3}{17\text{kgNH}_3} \left| \frac{1\text{kmolNH}_3}{17\text{kgNH}_3} \right| = 2\text{kmolNH}_3 \quad (3-3-1)$$

而 4lb-mol NH_3 相当于

$$\frac{4\text{lb-mol NH}_3}{1\text{lb-molNH}_3} \left| \frac{17\text{lb}_m\text{NH}_3}{17\text{lb}_m\text{NH}_3} \right| = 68\text{lb}_m\text{NH}_3 \quad (3-3-2)$$

如上所述,在质量、摩尔的换算中,把化学式包括在因次式中是有益的。

把质量从一个单位换算到另一个单位的因子可以同样用来换算相当的摩尔单位。例如,有 454g/lb_m ,就有 454 mol/lb-mol ,而不必关心所指何物。(证明之——换算将分子量为 M 的 1lb-mol 某物质换算到 mol 。)

1摩尔的任何物质都包含 6.02×10^{23} 个分子(阿佛加德罗常数)。

例3-3-1 质量和摩尔之间的换算

在 $100.0\text{lb}_m\text{CO}_2$ 中 ($M=44.0$) 包含有多少 (a) lb-mol CO_2 , (b) molCO_2 , (c) lb-molC , (d) lb-molO , (e) lb-molO_2 , (f) lb_mO , (g) lb_mO_2 , (h) CO_2 分子数。

解

$$(a) \frac{100.0 \text{ lb}_m \text{ CO}_2}{44.0 \text{ lb}_m \text{ CO}_2} \left| \frac{1 \text{ lb-mol CO}_2}{1 \text{ lb-mol CO}_2} \right| = 2.273 \text{ lb-mol CO}_2$$

$$(b) \frac{2.273 \text{ lb-mol CO}_2}{1 \text{ lb-mol}} \left| \frac{454 \text{ mol}}{1 \text{ lb-mol}} \right| = 1032 \text{ mol CO}_2$$

每个 CO_2 分子含有1个C原子,1个 O_2 分子或2个O原子。因此,每 $454 \times 6.02 \times 10^{23}$ 个 CO_2 分子(1lb-mol)包含1lb-mol C、1lb-mol O_2 或2lb-mol O,因此

$$(c) \frac{2.273 \text{ lb-mol CO}_2}{1 \text{ lb-mol CO}_2} \left| \frac{1 \text{ lb-mol C}}{1 \text{ lb-mol CO}_2} \right| = 2.273 \text{ lb-mol C}$$

$$(d) \frac{2.273 \text{ lb-mol CO}_2}{1 \text{ lb-mol CO}_2} \left| \frac{2 \text{ lb-mol O}}{1 \text{ lb-mol CO}_2} \right| = 4.546 \text{ lb-mol O}$$

$$(e) \frac{2.273 \text{ lb-mol CO}_2}{1 \text{ lb-mol CO}_2} \left| \frac{1 \text{ lb-mol O}_2}{1 \text{ lb-mol CO}_2} \right| = 2.273 \text{ lb-mol O}_2$$

$$(f) \frac{4.546 \text{ lb-mol O}}{1 \text{ lb-mol O}} \left| \frac{16 \text{ lb}_m \text{ O}}{1 \text{ lb-mol O}} \right| = 72.71 \text{ lb}_m \text{ O}$$

$$(g) \frac{2.271 \text{ lb-mol O}_2}{1 \text{ lb-mol O}_2} \left| \frac{32 \text{ lb}_m \text{ O}_2}{1 \text{ lb-mol O}_2} \right| = 72.71 \text{ lb}_m \text{ O}_2$$

$$(h) \frac{1032 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \left| \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ 个分子}}{1 \text{ mol}} \right| = 6.21 \times 10^{26} \text{ 个分子}$$

注意: (f)和(g)也可以通过观察分子式,即每 $44.0 \text{ lb}_m \text{ CO}_2$ 包含 $32.0 \text{ lb}_m \text{ O}_2$ 或O而直接解出。

$$\frac{100.0 \text{ lb}_m \text{ CO}_2}{44.0 \text{ lb}_m \text{ CO}_2} \left| \frac{32.0 \text{ lb}_m \text{ O}_2}{44.0 \text{ lb}_m \text{ CO}_2} \right| = 72.71 \text{ lb}_m \text{ O}_2$$

一种物质的分子量能用来把该物质的某连续流股的质量流率和对应的摩尔流率关联起来。例如,假如二氧化碳(CO_2 ; $M = 44.0$)以 100 kg/h 的速率流过一管路, CO_2 的摩尔流率是

$$\frac{100 \text{ kg CO}_2}{\text{h}} \left| \frac{1 \text{ kmol CO}_2}{44.0 \text{ kg CO}_2} \right| = 2.27 \frac{\text{kmol CO}_2}{\text{h}} \quad (3-3-3)$$

如果从化学反应器输出流股中含有 CO_2 流率为 850 lb-mol/min , 其对应的质量流速是

$$\frac{850 \text{ lb-mol CO}_2}{\text{min}} \left| \frac{44.0 \text{ lb}_m \text{ CO}_2}{1 \text{ lb-mol}} \right| = 37400 \frac{\text{lb}_m \text{ CO}_2}{\text{min}} \quad (3-3-4)$$

思考题

1. 分子量为 M 的某物质 1 g-mol 相当于多少(a)分子数?
(b)质量?
2. 1 t-mol 的某物质, 表示什么意思?
3. 在 $1 \text{ lb-mol H}_2\text{O}$ 中包含多少 lb-mol 和 lb_m 的(a) H_2 ,
(b) H ?
4. 在 $2 \text{ kmol C}_3\text{H}_8$ 中包含多少 mol 的该物质?
5. 每小时有100千克的氢分子(H_2)输入反应器。该流股的摩尔流率是多少 mol/h ?

3-3b 质量分率和摩尔分率及平均分子量

过程流股很少只含有一种物质, 比较常见的由液体或气体的混合物, 或者由一种或多种溶质溶于液体溶剂的溶液所组成。

下列各项可以用来规定含有A的混合物的组分。

$$\text{质量分率 } x_A = \frac{\text{A的质量}}{\text{总质量}} \left(\frac{\text{kg A}}{\text{kg 总量}} \text{ 或 } \frac{\text{g A}}{\text{g 总量}} \text{ 或 } \frac{\text{lb}_m \text{ A}}{\text{lb}_m \text{ 总量}} \right) \quad (3-3-5)$$

$$\text{摩尔分率 } y_A = \frac{\text{A的摩尔数}}{\text{总摩尔数}} \left(\frac{\text{kmol A}}{\text{kmol}} \text{ 或 } \frac{\text{mol A}}{\text{mol}} \text{ 或 } \frac{\text{lb-mol A}}{\text{lb-mol}} \right) \quad (3-3-6)$$

A的质量百分数是 $100x_A$,而摩尔百分数为 $100y_A$ 。

例3-3-2 利用质量分率和摩尔分率的换算

某溶液含有15% A (质量) ($x_A = 0.15$) 和20mol% B ($y_B = 0.20$)。

(a) 计算200kg溶液中A的质量

$$\frac{200\text{kg溶液}}{1} \times \frac{0.15\text{kg A}}{\text{kg溶液}} = 30\text{kg A}$$

(b) 计算以流率 $50\text{lb}_m/\text{h}$ 流出的溶液中A的质量流率

$$\frac{50\text{lb}_m}{\text{h}} \times \frac{0.15\text{lb}_m \text{ A}}{\text{lb}_m} = 7.5 \frac{\text{lb}_m \text{ A}}{\text{h}}$$

(如果质量或摩尔的单位——象 $50\text{lb}_m/\text{h}$ 中的 lb_m ——没有跟随着某种物质的名称, 这个单位应该理解为是指总混合物或溶液,而不是一种特定的组分。)

(c) 计算在 $1000\text{mol溶液}/\text{min}$ 流股中B的摩尔流率。

$$\frac{1000\text{mol}}{\text{min}} \times \frac{0.20\text{mol B}}{\text{mol}} = 200 \frac{\text{mol B}}{\text{min}}$$

(d) 计算与 $25\text{kmol B}/\text{s}$ 的摩尔流速相对应的总溶液流速

$$\frac{25\text{kmol B}}{\text{s}} \times \frac{\text{kmol溶液}}{0.20\text{kmol B}} = 125 \frac{\text{kmol溶液}}{\text{s}}$$

(e) 计算含有 $300\text{lb}_m \text{ A}$ 的溶液的质量

$$\frac{300\text{lb}_m \text{ A}}{1} \times \frac{1\text{lb}_m \text{ 溶液}}{0.15\text{lb}_m \text{ A}} = 2000\text{lb}_m \text{ 溶液}$$

注意质量分率或摩尔分率的数值与分子和分母中的质量单位无关,只要这些单位是相同的。如某混合物中苯的质量分率为0.25,则 $x_{\text{C}_6\text{H}_6}$ 等于 $0.25\text{kg C}_6\text{H}_6/\text{kg 总量}$, $0.25\text{g C}_6\text{H}_6/\text{g 总量}$, $0.25\text{lb}_m \text{ C}_6\text{H}_6/\text{lb}_m \text{ 总量}$ 等等。

一套质量分率可以换算成一套相当的摩尔分率,通过(a)

把混合物的质量假设为计算基准(例如 100 kg 或 100 lb)；
 (b) 利用已知质量分率来计算基准量中每种组分的质量，并把这些质量换算到摩尔数；(c) 求出每种组分的摩尔数对总摩尔数之比。用相同的方法可将摩尔分率换算成质量分率，只是要将总摩尔数(例如 100 mol 或 100 lb-mol)取作计算基准。

例3-3-3 由质量组成换算到摩尔组成

一气体混合物有如下质量组成：

O_2 ——16% ($x_{O_2} = 0.16 \text{ g } O_2 / \text{g 总量}$)；

CO ——4%； CO_2 ——17%； N_2 ——63%。

摩尔组成是什么？

解 基准：100克混合物。计算每种物质有多少摩尔数。

$$n_{O_2} = \frac{100 \text{ g 总量} \times 0.16 \text{ g } O_2}{\text{g 总量}} \times \frac{1 \text{ mol } O_2}{32.0 \text{ g } O_2} = 0.500 \text{ mol}$$

$$n_{CO} = (100)(0.04)/28.0 = 0.143 \text{ mol}$$

$$n_{CO_2} = (100)(0.17)/44.0 = 0.386 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = (100)(0.63)/28.0 = 2.250 \text{ mol}$$

$$n_{\text{总}} = n_{O_2} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{N_2} = 3.279 \text{ mol}$$

$$y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{\text{总}}} = \frac{0.5}{3.279} = 0.152 \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol 总量}}$$

$$y_{CO} = 0.143/3.279 = 0.044 \frac{\text{mol } CO}{\text{mol 总量}} \quad \text{核验 } \Sigma y_i = 1.000$$

$$y_{CO_2} = 0.386/3.279 = 0.118 \frac{\text{mol } CO_2}{\text{mol 总量}}$$

$$y_{N_2} = 2.25/3.279 = 0.686 \frac{\text{mol } N_2}{\text{mol 总量}}$$

一种混合物的平均分子量 \bar{M} (kg/kmol, lb_m/lb-mol, 等等) 是混合物某样品的质量 (m_i) 对该样品中所有物质的摩尔数 (n_i) 之比。如果 y_i 是混合物第 i 组分的摩尔分率， M_i 是该组分的分子量，则

$$\bar{M} = y_1 M_1 + y_2 M_2 + \dots = \sum_{\text{全部组分}} y_i M_i \quad (3-3-7)$$

(练习: 取1mol混合物为基准并按例3-3-3的步骤计算 m_i , 来导出第3-3-7式) 如果 x_i 是第 i 组分的质量分率, 上式也能表示为

$$\frac{1}{\bar{M}} = \frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} + \dots = \sum_{\text{全部组分}} \frac{x_i}{M_i} \quad (3-3-8)$$

例3-3-4 平均分子量的计算

计算空气的平均分子量(a) 从它的近似摩尔组成 79% N_2 , 21% O_2 和(b) 从它的近似质量组成 76.7% N_2 , 23.3% O_2 。

解 (a) 从式(3-3-7), $y_{N_2} = 0.79$, $y_{O_2} = 0.21$

$$\begin{aligned} \bar{M} &= y_{N_2} M_{N_2} + y_{O_2} M_{O_2} \\ &= \frac{0.79 \text{ kmol } N_2}{\text{kmol}} \left| \frac{28 \text{ kg } N_2}{\text{kmol}} \right| + \frac{0.21 \text{ kmol } O_2}{\text{kmol}} \left| \frac{32 \text{ kg } O_2}{\text{kmol}} \right| \\ &= 29 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \left(= 29 \frac{\text{lb}_m}{\text{lb-mol}} = 29 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \end{aligned}$$

(b) 从式(3-3-8)

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{M}} &= \frac{0.767 \text{ g } N_2 / \text{g}}{28 \text{ g } N_2 / \text{mol}} + \frac{0.233 \text{ g } O_2 / \text{g}}{32 \text{ g } O_2 / \text{mol}} = 0.085 \frac{\text{mol}}{\text{g}} \\ \bar{M} &= 29 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

注意: 空气含有少量二氧化碳, 氩和其它气体, 它们在本计算中已被忽略, 但是它们的存在不会改变 \bar{M} 的计算值。

思考题

1. 质量分率的单位是什么? 摩尔分率呢?

2. 氢的原子量近似于1, 溴的原子量是80。在纯HBr中 溴的(a)质量分率, (b)摩尔分率是多少?

3. 100lb_m/min的A ($M = 2$)和300lb_m/min的B ($M = 3$)流过一根管子。A和B的质量分率和摩尔分率, A的质量流率, B的摩尔流率, 混合物的总质量流率和总摩尔流率各是多少?

3-3c 浓 度

混合物或溶液中某一组分的质量浓度是每单位体积混合物中该组分的质量 (g/cm^3 , lb_m/ft^3 , kg/in^3 , ...)。而组分的摩尔浓度则是每单位体积混合物中该组分的摩尔数 (kmol/cm^3 , $\text{lb-mol}/\text{ft}^3$, ...)。一种溶液的摩尔浓度是用mol溶质/l溶液表示的溶质的摩尔浓度值(例如A的2摩尔溶液含2molA/l溶液)。

混合物或溶液中某一物质的浓度可作为换算因子, 把混合物样品中某组分的质量(或摩尔)同该样品的体积关联起来, 或把连续流股的某组分的质量(或摩尔)流率同该流股的总体积流率关联起来。例如, 设有0.02摩尔浓度的NaOH溶液(即溶液含0.02molNaOH/l), 5升该溶液含

$$\frac{5\text{l} \left| \frac{0.02\text{molNaOH}}{1} \right.}{1} = 0.1\text{mol NaOH}$$

如果这种溶液的一流股以2l/min的速率流动, NaOH的摩尔流率是

$$\frac{2\text{l}}{\text{min}} \left| \frac{0.02\text{molNaOH}}{1} \right. = 0.04 \frac{\text{molNaOH}}{\text{min}}$$

思考题

体积为 V 升的一溶液含有几摩尔、分子量为 M (gA/mol) 的溶质A。如用 V , n 和 M 表示:

1. A的摩尔浓度是什么?

2. A的质量浓度是什么?

如用 C_A (mol A/l) 和 C_A (gA/l) 表示:

3. 含有20ml的A溶液, 它的体积是多少?

4. 在体积流率是120l/h的流股中, A的质量流率是多少?

例3-3-5 溶液的质量流率、摩尔流率和体积流率之间的换算

0.50摩尔的硫酸水溶液以 $1.25\text{m}^3/\text{min}$ 的速率流入一工艺装置。溶液的比重是1.03。计算(a)用 kg/m^3 表示的 H_2SO_4 的质量浓度, (b)用 kg/s 表示的 H_2SO_4 的质量速率, (c) H_2SO_4 的质量分率。

解

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad C\left(\frac{\text{kg H}_2\text{SO}_4}{\text{m}^3}\right) &= \frac{0.50\text{mol H}_2\text{SO}_4}{1} \left| \frac{98\text{g}}{\text{mol}} \right| \frac{1\text{kg}}{10^3\text{g}} \left| \frac{10^3\text{l}}{1\text{m}^3} \right| \\ &= 49 \frac{\text{kg H}_2\text{SO}_4}{\text{m}^3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(b)} \quad q\left(\frac{\text{kg H}_2\text{SO}_4}{\text{s}}\right) &= \frac{1.25\text{m}^3}{\text{min}} \left| \frac{49\text{kg H}_2\text{SO}_4}{\text{m}^3} \right| \frac{\text{min}}{60\text{s}} \\ &= 1.02 \frac{\text{kg H}_2\text{SO}_4}{\text{s}} \end{aligned}$$

(c) H_2SO_4 的质量分率等于已知的 H_2SO_4 质量流率对总质量流率之比, 这可从总体积流率和溶液密度求得。

$$\rho_{\text{溶液}} = (1.03)(1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}) = 1030 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$Q_{\text{溶液}} = \frac{1.25 \text{m}^3 \text{溶液}}{\text{min}} \left| \frac{1030 \text{kg}}{\text{m}^3 \text{溶液}} \right| \frac{1 \text{min}}{60 \text{s}} = 21.46 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{q_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{Q_{\text{总}}} = \frac{1.02 \text{kgH}_2\text{SO}_4/\text{s}}{214.6 \text{kg溶液}/\text{s}}$$

$$= 0.048 \frac{\text{kgH}_2\text{SO}_4}{\text{kg溶液}}$$

3-4 压 力

3-4a 流体压力和静压头

压力是力对力所作用的面积之比。据此,压力单位是力的单位除以面积单位(例如 N/m^2 , dyn/cm^2 , lb_f/in^2 或 psi)。SI制压力单位 N/m^2 称为帕斯卡(Pa)。

设有贮存于密闭容器或流过管道的流体(气体或液体),并假定面积为 A 的一个孔开在容器的壁上,如图3-4-1所示。液体压力可以定义为 F/A , F 是为避免流体射出而必须施于孔中塞子上的最小的力。

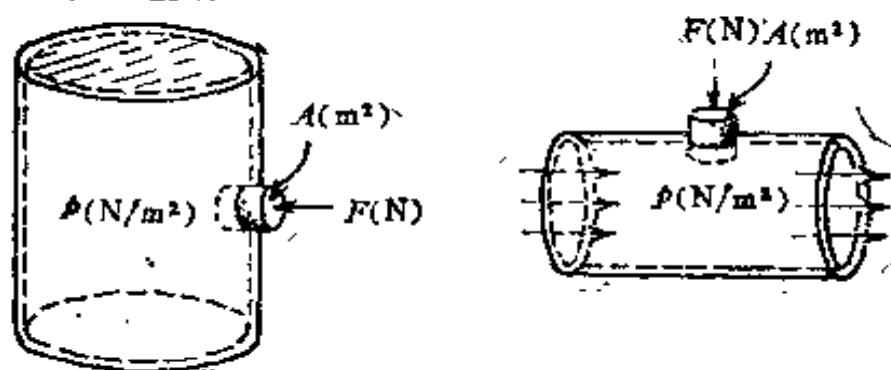


图3-4-1 在容器和管道中的流体压力

为了解释大气压的概念和探讨测量容器和管道中流体压力的一般方法,必须引入流体压力的另外一个定义。设有一垂直的流体柱,高为 h 米,横截面积为 $A(\text{m}^2)$,且处处相等。又假设流体的密度为 $\rho(\text{kg}/\text{m}^3)$,压力 $P_0(\text{N}/\text{m}^2)$ 施于柱的顶面(见图3-4-2)。柱底面上流体的压力 P ——称为流体的静压力——根据定义,是施于底面的力 F 除以底面积 A 。于是 P 等于顶面上的力加上柱中流体的重量。表示这样的关系并不困难

$$P = P_0 + \rho \frac{g}{g_c} h \quad (3-4-1)$$

因为在上式中不出现 A ,所以此式无论对细如试管还是对宽如海洋的流体柱均可适用。

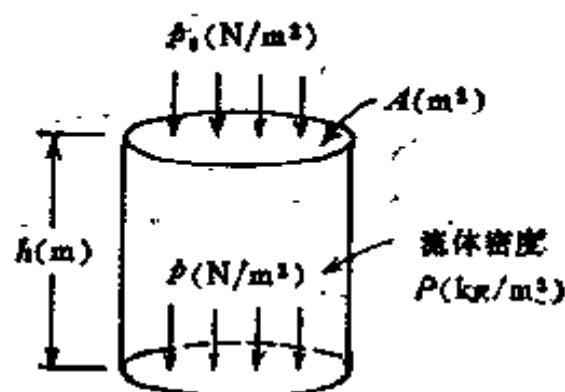


图3-4-2 在流体柱底面上的压力

除了表达为每单位面积上的力以外,压力还可以表达为特定流体的压头——也就是如果顶部的压力为零,施于底部一定压力,所相当的假想流体柱的高度。因此可以说14.7 psi的压力即相当于33.9英尺高水柱(33.9ft H₂O)或76厘米水银柱(76cm Hg)的压力(或压头)。压力 p (力/面积)和对应的压头 h (流体的高度)之间的等值关系由式(3-4-1)给出,设 $P_0 = 0$:

$$P \left(\frac{\text{力}}{\text{面积}} \right) = \rho_{\text{流体}} \frac{g}{g_c} h (\text{流体的压头}) \quad (3-4-2)$$

例3-4-1 将压力计算成流体压头

把20psi的压力表示为ftHg。

解 用式(3-4-2)解 $P(\text{ftHg})$ ，假设 $g/g_c = 1(\text{lb}_f/\text{lb}_m)$ ，已知水银的密度是 $13.6 \times 62.4(\text{lb}_m/\text{ft}^3) = 849\text{lb}_m/\text{ft}^3$ 。

$$\begin{aligned} P(\text{ftHg}) &= \frac{P(\text{psi})}{\rho_{\text{Hg}}} \frac{g}{g_c} \\ &= \frac{20\text{lb}_f}{\text{in}^2} \left| \frac{1\text{ft}^3}{849\text{lb}_m} \right| \frac{144\text{in}^2}{\text{ft}^2} \frac{1\text{lb}_m}{1\text{lb}_f} = 3.39\text{ftHg} \end{aligned}$$

如果压力都表示成特定流体的压头的话，则高度为 h 的流体柱底部压力与顶部压力之间的关系变得非常简单，例如，如为水银柱，则

$$P(\text{mmHg}) = P_0(\text{mmHg}) + h(\text{mmHg}) \quad (3-4-3)$$

其它任何一种长度单位和化学物质都可以代替上式中的mmHg。

本书末的换算表列有各种常见的力/面积单位以及按照水银和水的压头来表示的压力值。利用这个表进行压力单位换算的方法，由20.0psi换算成cmHg的例子予以说明：

$$\frac{20.0\text{psi} | 76.0\text{cmHg}}{| 14.696\text{psi}} = 103\text{cmHg}$$

例3-4-2 流体表面下的压力

湖面下30ft处的压力是多少？大气压（湖面的压力）是34.4ftH₂O，水的密度是 $62.4\text{lb}_m/\text{ft}^3$ 。假设 $g/g_c = 1(\text{lb}_f/\text{lb}_m)$ 。

解 先用麻烦的方法，利用式(3-4-1)。

$$P = P_0 + \rho \frac{g}{g_c} h$$

$$\begin{aligned}
 P(\text{psi}) &= \frac{34.4 \text{ ft H}_2\text{O}}{33.9 \text{ ft H}_2\text{O}} \left| \frac{14.7 \text{ psi}}{1} \right| \\
 &+ \frac{62.4 \text{ lb}_f}{\text{ft}^3} \left| \frac{1 \text{ ft}^3}{12^3 \text{ in}^3} \right| \left| \frac{1 \text{ lb}_f}{1 \text{ lb}_m} \right| \left| \frac{30 \text{ ft}}{1} \right| \left| \frac{12 \text{ in}}{\text{ft}} \right| \\
 &= 27.9 \text{ psi}
 \end{aligned}$$

再用简便的方法,由式(3-4-3)

$$P(\text{ft H}_2\text{O}) = 34.4 \text{ ft H}_2\text{O} + 30.0 \text{ ft H}_2\text{O} = 64.4 \text{ ft H}_2\text{O}$$

(验证这两个压力相等)

思考题

1. 定义(a)在管中流动的流体的压力, (b)静压力, (c)对应于给定压力的流体的压头。

2. 考虑图3-4-1中的容器。压力与容器开孔高度有关吗? (提示:是的。)为什么? 如果流体是空气, 能预期顶部的压力和底部的压力之间的差值是很大的吗? 如是水, 又怎么样呢? 水银呢?

3. 假定图3-4-1的容器中的压力已知是1300mm汞柱。是否已经告诉你容器的高度? 如果孔口的面积为 4cm^2 , 如何计算压住塞子所需的力?

4. 假定管中汞柱顶部的压力是74mm Hg, 在表面下方5mm处的压力是多少? (如果你所花时间超过1秒, 说明你没有抓住要点。)

3-4 b 大气压, 绝对压力和表压

大气的压力可认为就是位于测量点(例如, 在海平面)的流体(空气)柱的底部的压力。柱顶部的压力 P_0 等于0, ρ 和 g 是大气顶部和测量点之间的空气密度和重力加速度的平均值。

海平面上大气压的典型值760.0mmHg被规定为1标准大气压。书末的换算表列有这个压力用各种单位表示时的对应值。

至今所谈到的流体压力全都是绝对压力，即零压相当于完全真空。多数测量仪表指示的是流体的表压，这个压力与大气压有关。表压为零，表示流体的绝对压力等于大气压。绝压和表压间的换算关系式是

$$P_{\text{绝}} = P_{\text{表}} + P_{\text{大气}} \quad (3-4-4)$$

缩写psia和psig通常是用 lb_f/in^2 来表示的绝压和表压。常把负的表压(小于大气压的绝压)表示为真空度，例如：-1 inHg的表压(如果大气压是29.9inHg，则为28.9inHg绝压)也可以叫做1in真空。

思考题

1. 大气的压力总是等于1大气压吗？
2. 何谓绝对压力？何谓表压？
3. 在大气压力为755mmHg的地方，某气体的表压是-20 mmHg。能不能由别的方式用mmHg表示气体的压力？（给出两个值）
4. 在大气的压力为29.9inHg的某天，一水银柱敞口于大气。在水银表面下方4in处，表压和绝压各是多少？（用inHg来表示）

3-4c 流体压力的测量

有几种机械仪表可用于测量流体压力。这些仪表中最常用的一种是弹簧管压力表，它是一端密封的中空管，弯曲成C

形。管子的开口端连通待测压力的流体；当压力上升时，管子倾向垂直，导致与管子连接的指针转动。在分度表面上各点的位置指出流体的表压。弹簧管压力表的示意图如图3-4-3。

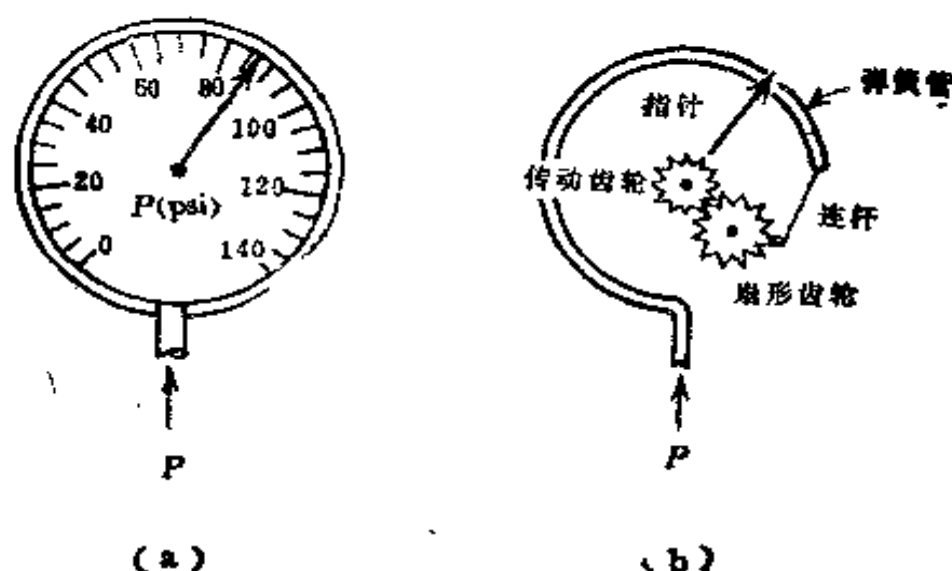


图3-4-3 弹簧管压力表

弹簧管压力表测量流体压力的范围可从接近于完全真空到大约7000大气压。要比较精确地测量约3大气压下的压力可使用压力计。

压力计是一根U形管，部分充有密度已知的液体（压力计流体）。当管子两端与不同压力相通时，高压臂中流体液面降低，低压臂中液面上升。压差由测量两臂的液面差求得。

压力计的使用有几种不同的方式，如图3-4-4所示。在每个图中，压力 P_1 大于 P_2 。

图3-4-4(a)表示开口式压力计：一端与待测压力的流体相通，另一端敞开于大气。图3-4-4(b)表示的差压计，用于测量过程管路两点之间的压差。图3-4-4(c)表示封闭式压力计，它在一端有一段密封的真空。如果封闭式压力计的开口端与大气相通($P_1 = P_{\text{大气}}$)，它的作用就象气压计。

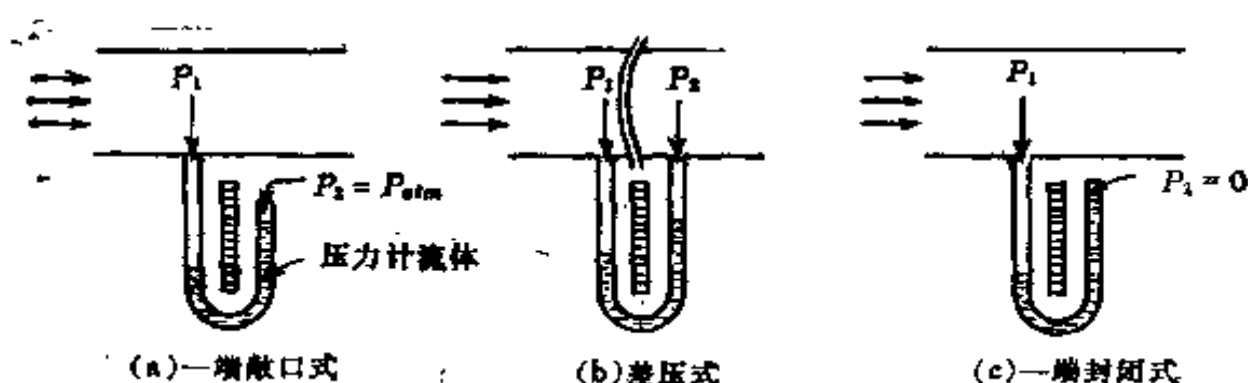
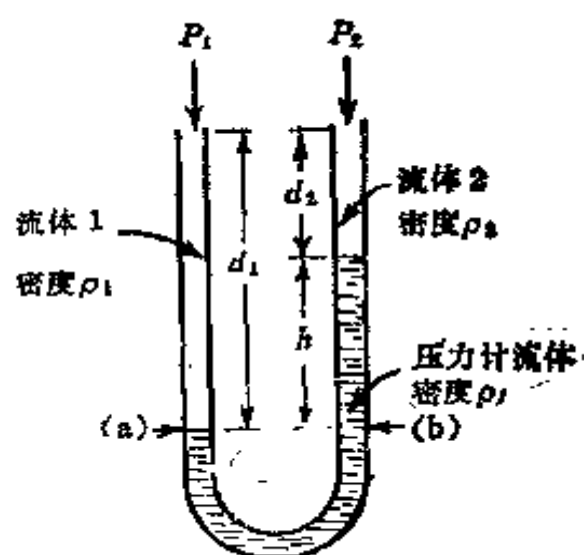


图3-4-4 压力计

把压差 $P_1 - P_2$ 同压力计流体液面差关联起来的式子,是基于这样一个原则,即在连续流体的同一高度的任何两点,其流体压力必须是相同的。尤其是,在压力计流体较低表面处的压力,对压力计两臂是相同的(见图3-4-5)。对图3-4-5中(a)点和(b)点的压力写出和列出表达式,就得到一般压力计方程

$$P_1 - \rho_1 \frac{g}{g_c} d_1 = P_2 + \rho_2 \frac{g}{g_c} d_2 + \rho_f \frac{g}{g_c} h \quad (3-4-5)$$



在差压计中,流体1和2是相同的,从而 $\rho_1 = \rho_2 = \rho$ 。因此一般压力计方程就简化为

$$P_1 - P_2 = (\rho_f - \rho) \frac{g}{g_c} h$$

差压计方程(3-4-6)

如果流体1或2是中压气体(例如,如果一臂敞口于大

图3-4-5 压力计变量

气), 它的密度低于压力计流体密度100到1000倍, 则式(3-4-5)中相应的 $\rho gh/g_c$ 项可以忽略。如果两种流体都是气体, 则方程变成

$$P_1 - P_2 = \rho_f \frac{g}{g_c} h$$

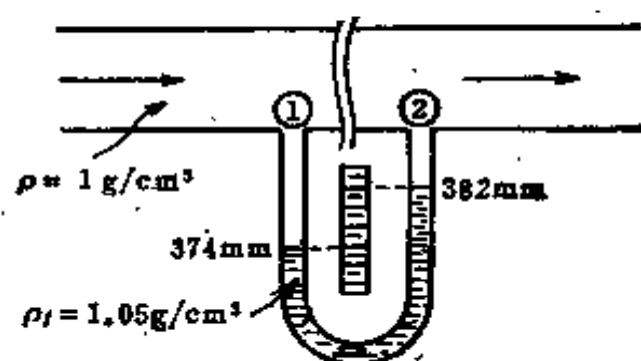
如果 P_1 和 P_2 两者都表示压力计流体的压头, 则

$$P_1 - P_2 = h \quad \text{适用于气体的压力计方程(3-4-7)}$$

如果 P_2 是大气的压力, 则在(1)点(见下面例3-4-3)表压就是压力计流体的液面差。

例3-4-3 用压力计测量压力

(a) 用差压计测量水管中两点之间的压降。压力计流体的比重是1.05。每臂中的测量面如下图所示。计算点(1)和(2)之间的压降是多少 dyn/cm^2 。



解 $h = (382 - 374) \text{ mm} = 8 \text{ mm}$

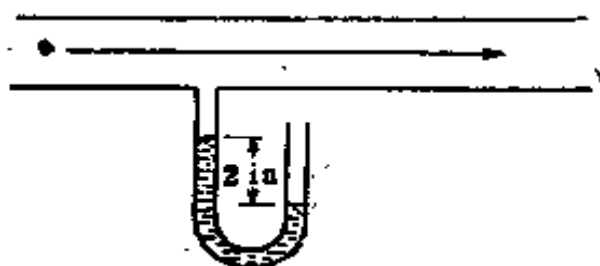
从式(3-4-6)

$$\begin{aligned} P_1 - P_2 &= (\rho_f - \rho) \frac{g}{g_c} h \\ &= \frac{(1.05 - 1.00) \text{ g}}{\text{cm}^3} \left| \frac{980.7 \text{ cm}}{\text{s}^2} \right| \frac{\text{dyn}}{1 \text{ g} \cdot \text{cm}/\text{s}^2} \end{aligned}$$

$$\times \frac{8\text{mm}}{10\text{mm}} \left| \frac{1\text{cm}}{10\text{mm}} \right|$$

$$= 39.24 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$$

(b) 由真空泵从管路中抽出气体的压力，用开口式水银压力计测得读数为 -2in 。气体的表压是多少英寸汞柱？如果 $P_{\text{大气}} = 30\text{in}\cdot\text{Hg}$ ，绝对压力是多少？



解 由式(3-4-7)和表压的定义

$$P_1 - P_{\text{大气}} = P_{\text{表}} = -2\text{inHg}$$

$$P_1 = P_{\text{大气}} + P_{\text{表}} = 30 - 2 = 28\text{inHg}$$

思考题

1. 何谓弹簧管压力计？它能测量多大范围的压力？它在正常测定时，测量的是表压还是绝压？

2. 何谓开口式压力计？差压计？封闭式压力计？

3. 下列各条是正确的还是错误的？

(a) 开口式压力计能直接读出气体的表压。

(b) 封闭式压力计能直接读出气体的绝压。

(c) 差压计的读数与管路中流体的密度无关，而仅与压力计流体的密度有关。

4. 管路中气体的压力用开口式水银压力计测量。与管路相连的一臂的水银面比敞口臂液面高 14mm 。管路中气体的

表压是多少?

3-5 温 度

一物质在特定的聚集状态(固体, 液体或气体)时的温度是物质分子所具有的平均动能的量度。因为这种能量不能直接测量, 所以温度必须通过测定该物质的某些物性而间接求得, 这种特性值与温度有已知的关系。这些性质和以这些性质为基础制造的温度测量仪表, 有导体的电阻(电阻温度计), 两种不同金属接头处的电压(热电偶), 射线的光谱(高温计), 以及固定质量的流体的体积(温度计)。

温标可由这些性质中的任何一种, 或由在确定温度和压力下发生的, 诸如凝固、沸腾等物理现象而确定。例如, 可以说“铜线的电阻系数是 $1.92 \times 10^{-6} \Omega/\text{cm}^2$ 时的温度”或“从水的沸点到NaCl的熔点 $2/3$ 处的温度”。

除了这些物理刻度以外, 具有简单数值的温标是方便的——连同其它理由一道, 就不必用15个字来表示单个的温度值。一个确定的温标是规定两个可以重复测量的温度值而得到的; 例如, 规定1大气压下水的冰点, 定其温度值为0, 沸点为100。这就完全规定了该温标, 因为除了规定了这两点以外, 还规定了一个单位温度间隔(称为1度)的长度是温标上两个基准点之间距离的 $\frac{1}{100}$ 。

两种最常用的温标是利用1大气压下水的冰点(T_i)和沸点(T_b)确定的。

摄氏温标: T_i 指定为 0°C 值, T_b 则为 100°C 值。这种温标的

绝对零度（从理论上说是自然界可达最低温度）是 -273.15°C 。

华氏温标： T_f 指定为 32°F 值，而 T_b 为 212°F 值。绝对零度为 -459.67°F 。

开尔文(Kelvin)和兰金(Rankine)温标是这样确定的，绝对温度为0值，1度的大小同摄氏度(开尔文温标)或华氏度(兰金温标)相同。

下列关系式可以把一种温标单位表示的温度换算到与其等值的、用另一种温标单位表示的温度。

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15 \quad (3-5-1)$$

$$T(^{\circ}\text{R}) = T(^{\circ}\text{F}) + 459.67 \quad (3-5-2)$$

$$T(^{\circ}\text{R}) = 1.8T(\text{K}) \quad (3-5-3)$$

$$T(^{\circ}\text{F}) = 1.8T(^{\circ}\text{C}) + 32 \quad (3-5-4)$$

上面这些方程都具有线性方程的形式($y = ax + b$)。如果($^{\circ}\text{A}$)和($^{\circ}\text{B}$)代表任何两种温度单位，为了导出用 $T(^{\circ}\text{A})$ 表示 $T(^{\circ}\text{B})$ 的方程，必须知道两个温度，比如说是 T_1 和 T_2 的对应值。然后

1. 写出 $T(^{\circ}\text{B}) = aT(^{\circ}\text{A}) + b$

2. 把 $T_1(^{\circ}\text{B})$ 和 $T_1(^{\circ}\text{A})$ 代入方程，这时就有了一个具有两个未知数(a 和 b)的方程。把 $T_2(^{\circ}\text{B})$ 和 $T_2(^{\circ}\text{A})$ 代入，得到第2个具有两个未知数的方程，然后求解 a 和 b 。

例3-5-1 温度换算式的推导

按照 $T(^{\circ}\text{C})$ 来推导式(3-5-4)中的 $T(^{\circ}\text{F})$ 。

$$T_1 = 0^{\circ}\text{C} = 32^{\circ}\text{F}, \quad T_2 = 100^{\circ}\text{C} = 212^{\circ}\text{F}.$$

解 $T(^{\circ}\text{F}) = aT(^{\circ}\text{C}) + b$

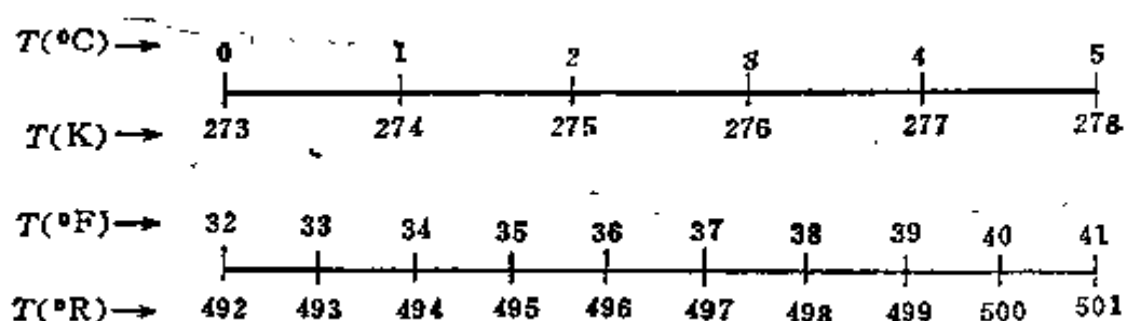
$$\text{代入 } T_1 \quad 32 = (a)(0) + b \quad b = 32$$

$$\text{代入 } T_2 \quad 212 = (a)(100) + 32 \quad a = 1.8$$

$$T(^{\circ}\text{F}) = 1.8T(^{\circ}\text{C}) + 32 \quad \dots\dots (3-5-4)$$

1度既是一个温度,又是一个温度间隔,这常导致混乱。考虑从0℃到5℃的温度间隔。在这个间隔中,有9个华氏度和兰金度,而仅有5个摄氏度和开尔文度。因此,1摄氏度或开尔文度的间隔包含1.8华氏度或兰金度,导出的换算因子是

$$\frac{1.8^{\circ}\text{F}}{1^{\circ}\text{C}}, \frac{1.8^{\circ}\text{R}}{1\text{K}}, \frac{1^{\circ}\text{F}}{1^{\circ}\text{R}}, \frac{1^{\circ}\text{C}}{1\text{K}} \quad (3-5-5)$$



注意, 这些换算因子指的是温度间隔, 而不是温度。例如, 要查出32°F和212°F之间摄氏度的数目, 可以写出

$$\Delta T(^{\circ}\text{C}) = \frac{(212 - 32)^{\circ}\text{F}}{1.8^{\circ}\text{F}} \left| \frac{1^{\circ}\text{C}}{1.8^{\circ}\text{F}} \right| = 100^{\circ}\text{C}$$

但是要查出对应于32°F的摄氏温度, 必须利用式(3-5-4), 就不能写成

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{32^{\circ}\text{F}}{1.8^{\circ}\text{F}} \left| \frac{1^{\circ}\text{C}}{1.8^{\circ}\text{F}} \right|$$

因为32°F指的是温度, 而 $\frac{1^{\circ}\text{C}}{1.8^{\circ}\text{F}}$ 表示的是温度间隔。

思考题

1. 假定有一个内装水银的玻璃管, 但没有刻度, 并且只有一杯水, 一个冰箱和一个本生灯可用。应如何标定该温度计使其具有℃的读数?

2. 1°C 或 1°F 哪一个温度较高?

3. 1°C 或 1°F 哪一个温度间隔大?

例3-5-2 温度换算

设有从 20°F 到 80°F 温度间隔。

(a) 计算用 $^{\circ}\text{C}$ 表示的相当温度以及相应的温度间隔。

(b) 直接计算这两个温度间用 $^{\circ}\text{C}$ 表示的温度间隔。

解 (a) 从式(3-5-4)

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{T(^{\circ}\text{F}) - 32}{1.8}$$

则
$$T_1 = 20^{\circ}\text{F} = \frac{20 - 32}{1.8} = -6.7^{\circ}\text{C}$$

$$T_2 = 80^{\circ}\text{F} = \frac{80 - 32}{1.8} = 26.6^{\circ}\text{C}$$

于是
$$T_2 - T_1 = 26.6 - (-6.7) = 33.3^{\circ}\text{C}$$

(b) 从式(3-5-5)

$$\begin{aligned}\Delta T(^{\circ}\text{C}) &= \left. \frac{\Delta T(^{\circ}\text{F})}{1.8^{\circ}\text{F}} \right| \frac{1^{\circ}\text{C}}{1.8^{\circ}\text{F}} \\ &= \frac{(80 - 20)^{\circ}\text{F}}{1.8^{\circ}\text{F}} = 33.3^{\circ}\text{C}\end{aligned}$$

经用(a)结果查对,正是所希望的答案。

例3-5-3 温度的换算和因次一致性

在恒压下,单位质量的氮,温度升高1度所需的热量,规定为微小温度范围内氮的热容,表达式为:

$$C_p \left(\frac{\text{Btu}}{\text{lb} \cdot ^{\circ}\text{F}} \right) = 0.487 + 2.29 \times 10^{-4} T(^{\circ}\text{F})$$

求出用 $T(^{\circ}\text{C})$ 表示 $C_p (\text{J/g} \cdot ^{\circ}\text{C})$ 的表达式。

解 C_p 单位中的 $^{\circ}\text{F}$ 指的是温度间隔,而 T 的单位则为温

度。计算最好分两步进行。

(1) 代换 $T(^{\circ}\text{F})$, 并简化所得式子。

$$C_p \left(\frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m \cdot ^{\circ}\text{F}} \right) = 0.487 + 2.29 \times 10^{-4} [1.8T(^{\circ}\text{C}) + 32] \\ = 0.494 + 4.12 \times 10^{-4} T(^{\circ}\text{C})$$

(2) 用式(3-5-5) 换算成所要的温度间隔单位

$$C_p \left(\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}} \right) = [0.494 + 4.12 \times 10^{-4} T(^{\circ}\text{C})] \\ \times \frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m \cdot ^{\circ}\text{F}} \left| \frac{1.8^{\circ}\text{F}}{1.0^{\circ}\text{C}} \right| \frac{1\text{J}}{9.486 \times 10^{-4} \text{Btu}} \left| \frac{1\text{lb}_m}{454\text{g}} \right| \\ C_p \left(\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}} \right) = 2.06 + 1.72 \times 10^{-3} T(^{\circ}\text{C})$$

习题

1. 计算下列各题的密度, 单位为 kg/m^3 。

(a) 密度 $\rho = 68.5 \text{ lb}_m/\text{ft}^3$ 的液体。(i) 利用换算因子表, (ii) 利用式(3-1-2)。

(b) 比重7.8的固体(ρ 参考由式(3-1-2)给出)。

2. 硝基苯的比重为1.20。

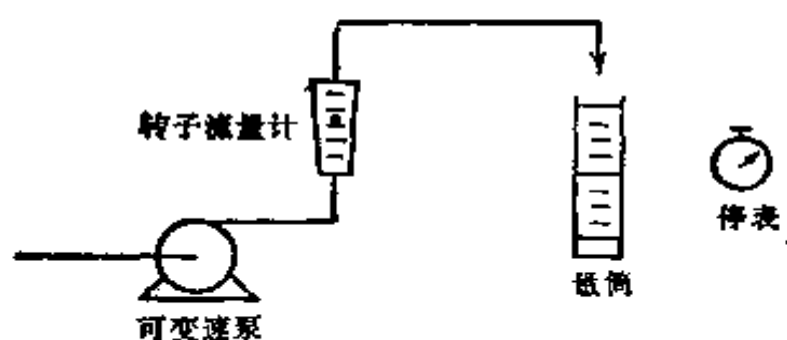
(a) 计算250升硝基苯的质量(kg)(见例3-1-1)。

(b) 计算对应于质量流率为 30 lb_m 硝基苯/h 的体积流率(ml/min)。

3. 比重为1.3的 20 ft^3 的某液体缓慢地与 10 ft^3 比重为0.9的另一种液体混合。如果最终体积是 30 ft^3 , 混合物的密度是多少?

4. 在使用转子流量计测定未知流速以前, 必须要先绘制一条流率对转子流量计读数的校正曲线。使用液体时的校准

方法如下所述。调节泵的转速来调节流速，记下转子流量计的读数，转子流量计的流出物在某个间隔时间收集在标有刻度的量筒中，调节泵的流率并重复这些步骤，得到一条平滑的流率与转子流量计读数间关系的曲线。



当流体为水时，得到下列转子流量计标定的数据：

转子流量计读数	收 集 时 间 (min)	收集到的体积 (cm ³)
2	1	297
2	1	301
4	1	454
4	1	448
6	0.5	300
6	0.5	298
8	0.5	371
8	0.5	377
10	0.5	440
10	0.5	453

(a) 绘制校正曲线。

(b) 转子流量计读数为5.3时, 水流股的质量流率是多少 kg/s?

5. 你的一位朋友最近在出国旅行中买了几打纯银戒指, 但现在怀疑它们可能不全是那么纯的。他带来交给你检查。你称了10个戒指, 发现它们的总质量是7.38g; 然后你把它们放在一个直径为2.5cm的量筒内, 观察到水面升高了8.45 mm。这些戒指是纯银的吗?

6. 在10 kmol 丙烷(C_3H_8)中, 含有多少个下列各量。(见例3-3-1) (a) g C_3H_8 , (b) mol C_3H_8 , (c) lb-mol C_3H_8 , (d) kmol C, (e) kmol H_2 , (f) kmol H, (g) kg C, (h) kg H_2 , (i) kg H, (j) C_3H_8 的分子数。

7. 每小时65立方米苯送入反应器。

(a) 该流股的质量流率是多少 kg/h?

(b) 摩尔流率是多少 lb-mol/s?

8. 甲烷和乙烷的混合物含有30%乙烷(重量)。

(a) 甲烷和乙烷的质量分率是多少? (给出值和单位)

(b) 在200kg该混合物中含有多少甲烷? (利用因次式)

(c) 混合物流率须为多少, 才能使乙烷的质量流率达到 75 lb_m/s? (利用因次式)

9. 碳酸钙颗粒在水中的悬浮液流过管道。你的任务是求出该泥浆的流速和质量组成。你着手在量筒中收集该物料恰好花了1分钟; 然后你称一下量筒的质量, 把收集到的水蒸发掉, 再称一下量筒的质量。得到下列数据:

空量筒的质量: 65g

量筒的质量 + 收集到的物料: 565g

收集物的体积: 455ml

蒸发以后量筒的质量: 215g

计算:

(a) 悬浮液的体积流率和质量流率。

(b) 悬浮液的密度。

(c) 悬浮液中 CaCO_3 的质量分率。

10. 在 Philpott 药物试验工厂, 于午夜到第二天上午8点的班次中, 正在顺利地进行工作。然而一名反应器操作工亨利却让操作说明卡片过于靠近正在煮咖啡的本生灯了。结果是操作卡片、咖啡和亨利的衬衫左袖的大部都烧光了。

亨利不以为然地记住了他在午夜打电话给主管人员的最后时间, 他决定依靠自己的记忆重新进行操作。他调节好环己烷 ($M = 84$, $SG = 0.779$) 的流率到 11 l/min , 调节四氢呋喃 ($M = 216$, $SG = 1.3$) 的流率到 5 l/min 。

亨利记住两点: (1) 在混合的反应物料中四氢呋喃的质量分率大致为 0.25 ; (2) 如果四氢呋喃的摩尔分率超过 0.3 , 反应混合物会爆炸。

(a) 他的记忆是正确的吗?

(b) 如果不正确, 他是否立即意识到他的错误了?

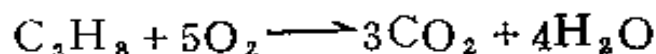
11. 某气体混合物含 $20 \text{ mol}\%$ 乙烯 (C_2H_4), 40% 乙烷 (C_2H_6), 其余为丙烷 (C_3H_8)。

(a) 混合物各组分的摩尔分率是多少 (用 SI 制单位)?

(b) 质量分率各是多少? (按照 3-3-6 节的方法)

(c) 计算混合物的平均分子量。

12. 丙烷和纯氧燃烧生成二氧化碳和水,



丙烷和氧以化学计量比 $5 \text{ mol O}_2 / 1 \text{ mol C}_3\text{H}_8$ 送入燃烧室。计算进料中丙烷的质量分率。

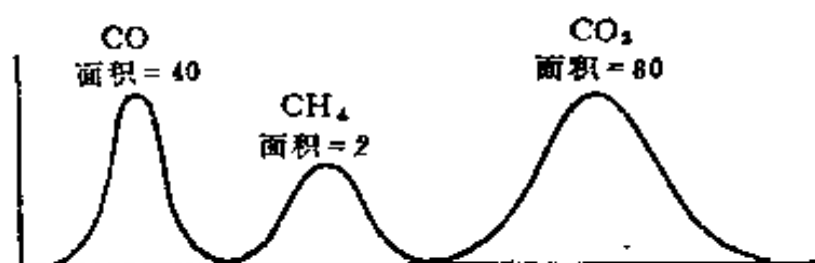
13. 分析乙醇和水的混合物, 发现含 60% 水 (质量)。计算

混合物中(mol乙醇)/(mol水)的比。

14. 进入氨合成塔的原料含25mol%氮,其余为氢。该物料的流率是3000kg/h。计算氮进入合成塔的流率(kg/h)。(提示:首先计算各组分的质量分率,不考虑所给的质量流率。)

15. SO_2 和 H_2S 的混合物中,各组分的质量相等。如果把700 lb-mol该混合物分离成各个组分,将得到多少 lb-mol的 SO_2 ? (提示:首先从所给的质量分率计算摩尔分率。)

16. 用气相层析法分析含 CO , CO_2 和 CH_4 的气体。气相层析的输出呈现在记录纸上的波形如下。



这里三个波峰,峰下的面积大致和样品中该物质的摩尔数成正比。利用所给条件求气体中 CO , CO_2 和 CH_4 的摩尔分率和质量分率。

17. 0.01摩尔浓度的安息香(二苯乙醇酮)($M = 212$)在甲基丙烯酸酯($\rho = 950\text{kg/m}^3$)中的溶液,以100kg/min的质量流率流过一管线。

(a) 计算溶液的体积流率和安息香的质量流率(见例3-3-5)。假设 $\rho_{\text{溶液}} = \rho_{\text{甲基丙烯酸酯}}$ 。

(b) 以此流率充满20m × 30m × 50m的容器要花多长时间?

18. 10lb_m 苯(比重 = 0.879)和20lb_m 甲苯(比重 = 0.866)

混合。计算最终混合物的下列各数，假设混合物体积是各组分体积之和。

- (a) 苯和甲苯的质量分率。
- (b) 苯的摩尔分率。
- (c) 甲苯对苯的质量比(kg甲苯/kg苯)。
- (d) 体积。
- (e) 密度的比容。
- (f) 甲苯的浓度(lb-mol/ft³)。
- (g) 甲苯的摩尔浓度。
- (h) 在10ml混合物中甲苯的质量。
- (i) 能产生 5 lb-mol苯/min 摩尔流率的混合物的体积流率。

19. 少为人知的地球上的稀土元素 Nauseum (原子量 = 172) 具有有趣的特性，即除了几年的烈性威士忌酒外，它完全不溶于一切物质。这种奇妙的性质是在路德维希·冯·施拉与采教授的实验室中发现的，他是著名的德国化学家，他发明的浴缸环赢得了诺贝尔奖。在十年中使用了7642种不同的溶剂试图溶解Nauseum而未获成功以后，施拉与采最后拿取了30ml窖藏的陈年沃特伏克酒，这是实验室中唯一剩下的液体了。施拉与采承受着在科学史册上的个人损失，他计算了配制0.03摩尔溶液所需的Nauseum的数量，把沃特伏克瓶放在他忠实的助手爱德加·萨特拉的桌子上，称取了 Nauseum 的计算量，并把它倒入下一个瓶中，然后写上了已成为历史的一部分的字：

“爱德加·萨特拉 加 Nauseum!”

他称取了多少克Nauseum?

20. 完成下列压力换算，必要时，假设大气的压力是1大气

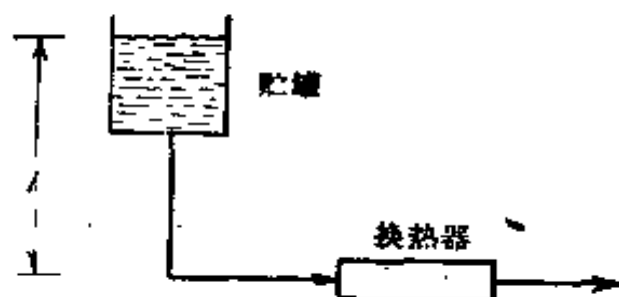
压。除非另有说明，所给压力是绝压。

- (a) 1250 mmHg到psi;
- (b) 25ft H_2O 到Pa或bar;
- (c) 3 atm到 N/cm^2 ;
- (d) 100 cmHg到 dyn/in^2 ;
- (e) 30cmHg真空到atm;
- (f) 10 psig到mmHg(表压);
- (g) 10 psig到mmHg(绝压);
- (h) 650 mmHg到mmHg(表压);
- (i) 10 inHg真空到mmHg(表压);
- (j) 20psi到四氯化碳(CCl_4)cm。(见例3-4-1)

21. 计算充满到12ft深的苯桶($SG = 0.879$)底部的表压。

(a)用ft苯, (b)用帕斯卡(Pa)(见例3-4-2)。

22. 用重力进料系统向热交换器供水。



热交换器的进口至少需要30 psig的水压。在热交换器上的最低水位标高应该 是多少?

23. 闭口式压力计 和 开口式压力计(两者均装水银)

都用来测量气体管道中的压力。第一个读数是1570mm,第二个则为814mm。计算 $P_{表}$, $P_{绝}$ 和 $P_{大气}$ 。

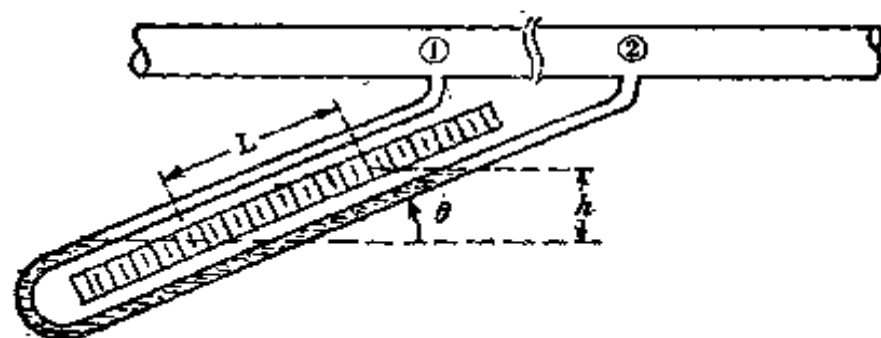
24. 用psi标定刻度的弹簧管压力表安装在一气体容器上。当容器敞口于大气时,表读数为0,在容器充满以后,读数为75。

- (a) 该读数表示的是容器中气体的绝压还是表压?
- (b) 如果压力表被一开口式水银压力计取代,两水银柱

液面差将是多少毫米？

25. 假定两开口式水银压力计和贮水容器的液面以下10m和50m处相连。计算压力计读数 h_1 (cm)和 h_2 (cm), 如果 $P_{\text{大气}} = 1\text{atm}$ 。

26. 倾斜压力计是测量微小压差的实用仪表。在3-4节中

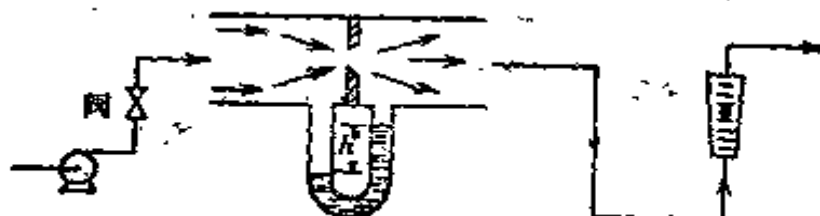


讲到的用液面差 h 表示的差压公式依然是正确的, 但当 h 很小的时候, 如果压力计是垂直的, 就难以读出微小压降, 如使倾斜角 θ 很小, 对同样的压降, L 就能变得相当大。

(a) 导出用 L 和 θ 表示的 h 式。

(b) 假定压力计流体是水银, 过程流体是气体, 压力计的倾角是 $\theta = 15^\circ$, 读数为 $L = 8.7\text{cm}$, ①点和②点之间的压差是多少?

27. 今要校正孔板流量计(见图3-2-1), 以便测定丙酮的流率。差压计流体的比重是1.10。把孔板流量计和一先前已用丙酮标定过的转子流量计按顺序相连来进行校准, 调节阀



以控制流率, 记下流率(由转子流量计读数和转子流量计标定

曲线求得)和差压计读数 h 。用几个阀的开度重复上述步骤,绘制一条流率对 h 的孔板流量计标定曲线。取得下列数据:

流 率 (ml/s)	h (mm)
0	0
245	5
346	10
424	15
490	20
548	25
600	30

(a) 画出标定曲线。

假定孔板流量计安装在含丙酮的生产线上,并得到读数 $\dot{h} = 17\text{ mm}$ 。求:

(b) 管路中丙酮的体积流率,质量流率和摩尔流率。

(c) 孔板两边的压降。(见例3-4-4a)

28. 换算下列温度:

(a) 20°C 到 $^\circ\text{F}$, K , $^\circ\text{R}$;

(b) -15°F 到 $^\circ\text{C}$, $^\circ\text{R}$, K 。

29. 换算下列温度间隔:

(a) 20°C 到 $^\circ\text{F}$, K , $^\circ\text{R}$;

(b) 100°R 到 $^\circ\text{F}$, $^\circ\text{C}$, K 。

30. 铁棒的体积随温度的变化关系如下式所示:

$$V(\text{cm}^3) = 100 + 3.55 \times 10^{-3} J(^{\circ}\text{C})$$

(a) 常数100和 3.55×10^{-3} 的单位是什么?

(b) 计算温度 $T = 212^\circ\text{F}$ 时铁棒的体积(立方英寸)。

(c) 导出 $V(\text{in}^3)$ 作为 $T(^{\circ}\text{F})$ 函数的式子。用它验证 (b) 的答案。(见例3-5-3)

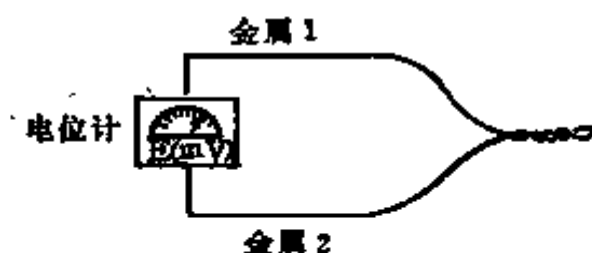
31. 奥地利化学家约翰·塞巴斯蒂安·法勃隆格制定了一种不十分理解的温标。这种温标的基准点是 $0^{\circ}\text{FB}(4^{\circ}\text{C})$ ，和啤酒的沸点 $1000^{\circ}\text{FB}(98^{\circ}\text{C})$ 。

(a) 导出用 $T(^{\circ}\text{FB})$ 表示 $T(^{\circ}\text{C})$ 的式子。(见例 3-5-1 和在该例前面所讲的步骤)

(b) 导出用 $T(^{\circ}\text{R})$ 表示 $T(^{\circ}\text{FB})$ 的式子。

(c) 1°FB 度的温度间隔相当于多少 $^{\circ}\text{C}$ 、 K 、 $^{\circ}\text{F}$ 和 $^{\circ}\text{R}$?

32. 热电偶是由两根在一端连接的不相同的金属线构成的一种温度测量仪表。



在金属连接处产生的电压在电位计或毫伏计上读得。当使用一定的金属时，电压随两种金属连接处的温度而呈线性变化

$$V(\text{mV}) = aT(^{\circ}\text{C}) + b$$

铁-康铜热电偶(康铜是铜和镍的合金)校正时取得下列数据:

把接头放在沸水中: 测得 $V = 5.27\text{mV}$

把接头放在熔点时的氯化银中: 测得 $V = 24.88\text{mV}$

(a) 利用这些数据导出用 $T(^{\circ}\text{C})$ 表示 $V(\text{mV})$ 的线性式子。然后把它换算成 $V(\text{mV})$ 表示 $T(^{\circ}\text{C})$ 的式子。

(b) 如果热电偶安装在化学反应器中，并观察到电压从 10.0mV 升到 13.6mV ，反应器内温度上升了多少?

33. 理想气体定律把气体摩尔数和气体的温度、压力、体积关联起来。它可以写成

$$n(\text{kmol}) = \frac{PV}{0.08206T}$$

式中： P = 绝压，大气压； V = 体积，立方米；

T = 温度，开尔文度。

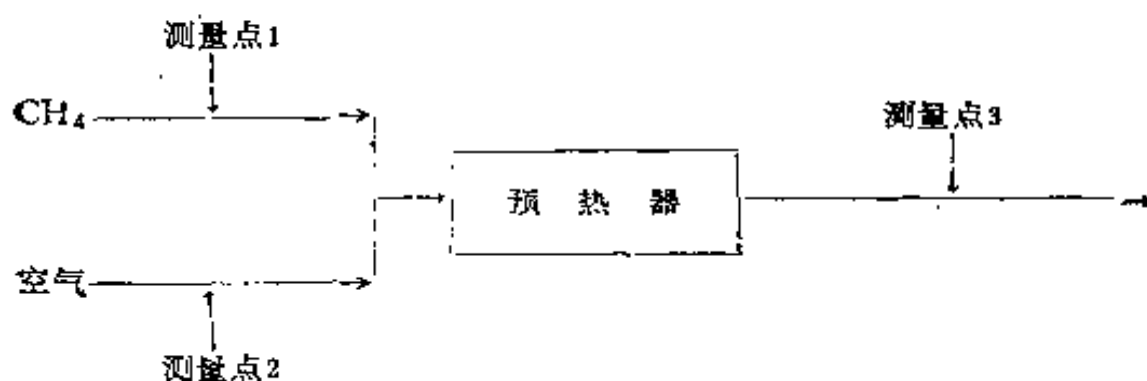
含40% O_2 (质量)，其余为 CO_2 的某气体于37°F贮存在-400ft³的容器中。在 $P_{\text{大气}} = 1\text{atm}$ 的某天，安装在容器上的弹簧压力表的读数是784 psi。

(a) 如果开口式水银压力计安装在容器上，两臂中水银面差是多少英尺？

(b) 把理想气体定律换算成用 $P(\text{psig})$ ， $V(\text{ft}^3)$ 和 $T(^{\circ}\text{F})$ 表示 $n(\text{lb-mol})$ 的式子。

(c) 容器中氧有多少磅？

34. 甲烷和空气(空气含79mol% N_2 ，其余为 O_2)两种气流在燃烧炉预热器入口处混合。每种气流的压力用开口式水银压力计测量，温度用电阻温度计测量，体积流率用孔板流量计测量。



数据：

流量计1： $V_1 = 947\text{m}^3/\text{h}$

流量计2： $V_2 = 195\text{m}^3/\text{min}$

压力计1： $h_1 = 232\text{mm}$

压力计2： $h_2 = 156\text{mm}$

压力计3： $h_3 = 74\text{mm}$

电阻温度计1: $r_1 = 26.159 \Omega$

电阻温度计2: $r_2 = 26.157 \Omega$

电阻温度计3: $r_3 = 44.789 \Omega$

大气压力: 闭口式水银压力计 $h = 29.76 \text{ in}$

电阻温度计通过其在水的冰点和沸点时的电阻进行校正, 有下列结果

$$T = 0^\circ\text{C} \quad r = 23.624 \Omega,$$

$$T = 100^\circ\text{C} \quad r = 33.028 \Omega$$

应假设 T 和 r 之间存在直线关系。

在气体的总摩尔流率和其体积流率之间的关系式与理想气体定律的形式有很好的近似:

$$Q \left(\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right) = \frac{12.186 P(\text{atm})}{T(\text{K})} V \left(\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right)$$

式中 P 是气体的绝压。

(a) 导出用 $r(\Omega)$ 表示 $T(^{\circ}\text{C})$ 的电阻温度计校准式。

(b) 把所给的气体定律表达式换算成用 $P(\text{mmHg})$, $T(^{\circ}\text{C})$ 和 $V(\text{m}^3/\text{min})$ 表示的 $Q(\text{kmol}/\text{min})$ 式。

(c) 计算1, 2和3处的温度和压力。

(d) 计算混合气流的总摩尔流率。

(e) 计算流量计3的读数(立方米每分)。

(f) 计算3处甲烷的总质量流速和质量分率。

第四章 过程数据的表示和分析

虽然有的时候直接测量过程变量是可能的,但一般来说,要利用间接方法测量。例如,通常不测量溶液中溶质的浓度,而代以测量其它量,比如热导性或电导性,或光吸收率,或标准的体积,由于这些量随溶质浓度作累进的变化,所以由分析数据即可计算溶液的浓度。

因为任何化学过程的设计和操作,归根结蒂是以过程变量的测量为基础的,所以知道这些变量是什么以及如何确定它们是很重要的。在第三章我们叙述了主要的变量并介绍了测量的实验技术。本章我们简要地综述一下通过间接测量来确定过程变量值的常用计算方法。本书后面的许多问题都需要应用这些方法来求解,而在其它一些问题中是直接给出过程变量值的;而且你会注意到,这种直接给出的变量值,总是可以由以下几节所介绍的实验测定方法和数据分析方法推导出来。

4-1 内插法和外推法

实验过程测量能得到与一个或多个自变量的确定值相对应的应变量值。例如,反应物浓度可以作为反应时间的函数进行测量,气体的体积可以作为气体温度和压力的函数而确定。

设在一个体系中,测得与数个自变量 x 相对应的应变量

y :

X	X_1	X_2	X_3	$X_4 \dots\dots\dots$
Y	Y_1	Y_2	Y_3	$Y_4 \dots\dots\dots$

根据前面所说, y 可能是反应物浓度或其它一些过程变量, x 为被测的量(比如传导性), 其值与 y 值有关。我们的任务是根据表列点之间的 x 值或超出数据表范围的 x 值, 估算出 y 值。

在表列数据点 (x, y) 之间进行内插有几种方法, 其中最直观的是在 $y-x$ 图上画出一条曲线, 然后从曲线上由已知的 x 读出 y (或与此相反)。另一种常用的方法是两点线性内插法, 即把相邻两个数据点间的线性方程应用于这两点间 x 和 y 的联系。在 $y-x$ 的图上通过 (x_1, y_1) 和 (x_2, y_2) 的线性方程是

$$y = y_1 + \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} (y_2 - y_1) \quad (4-1-1)$$

(能证明它吗?) 可以利用这个式子, 在 x_1 和 x_2 之间, 根据 x 估算 y ; 也可以利用它在这个范围以外, 根据 x 估算 y (即数据外推), 但是有时会有很大的误差。

如果表上各点相互靠得很紧, 线性内插法可精确地根据 x 估算 y , 或相反; 另一方面, 如果各点广泛离散或者数据被外推, 应采用在下一节讲述的一种曲线拟合方法。

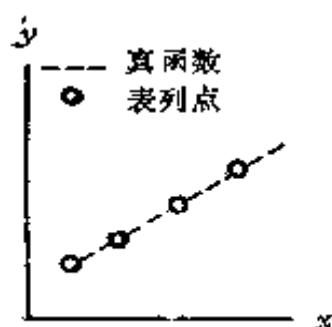
思考题

1. 测得在几个时间 (t) 变量 f 值如下表所示。

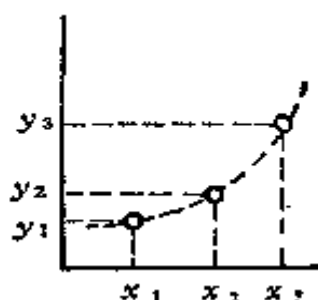
如果利用两点线性内插法, 证明: (a) $f(t=1.3) \approx 1.9$,
(b) $t(f=5) \approx 2.25$ 。

f	1	4	8
t	1	2	3

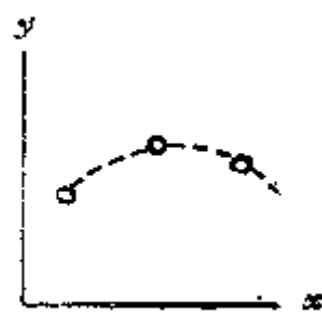
2. 如果函数 $y(x)$ 如下列各图所示, 用两点线性内插法所得到的 y 是太高, 太低还是恰好? 如果两点线性内插公式 (或



(a)



(b)



(c)

(4-1-1))用于根据上图(b)中的 (x_1, y_1) 和 (x_2, y_2) 值来估算 $y(x_3)$, 估算值是太高还是太低?

4-2 曲线的拟合

要指出一个变量同另一个变量有什么样的关系, 一个简便的方法是写出一个方程:

$$y = 3x + 4$$

$$y = 4.24(x - 3)^2 - 23$$

$$y = 1.3 \times 10^7 \sin(2x) / (x^{1/2} + 58.4)$$

如果有一个如上所示的 $y(x)$ 解析式, 就能根据任何已知的 x 计算 y (稍微费力一些), 或者根据任何已知的 y 求算 x , 也可编

出计算机程序去完成这些计算。

假定根据已测得量画出了 y 对 x 的图。这种图可以类似于图4-2-1中所示的某个图。现在的任务是求出能使数据拟合的

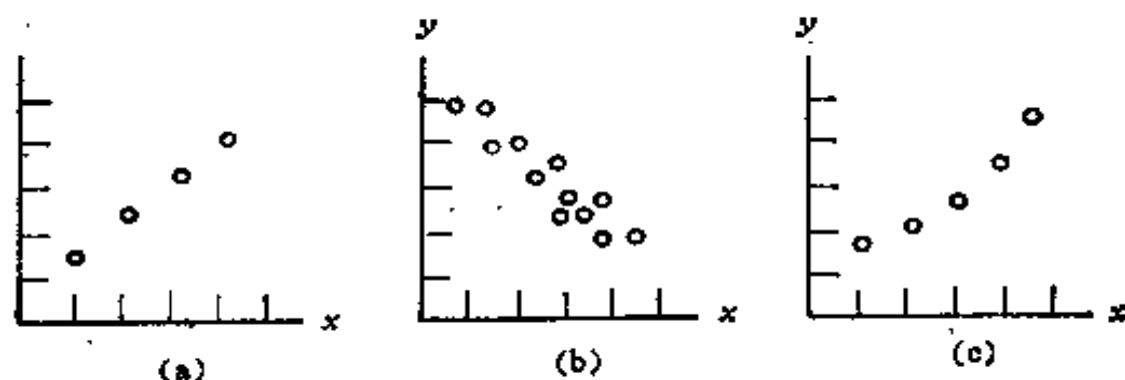


图4-2-1 实验数据表示图

x 和 y 之间的函数关系。在选择这种关系的形式时有时有一定的理论依据,其它时候则由图的形状提出一个表达式。例如,图4-2-1中的图(a)和(b)提出了利用直线方程($y = ax + b$)来关联数据,同时很清楚对图(c)的数据,不宜选择这种方程。

在本节的以下部分,我们要概述选择函数和确定所选函数的可调参数的值(象 $y = ax + b$ 中的 a 和 b),来拟合所给数据的方法。

4-2a 直线的拟合

假定已测定了与几个自变量 x 值相对应的几个应变量 y 的值,在直角坐标纸上,画出的 y 对 x 的关系图为一组直线。因此,来用表示 x 和 y 之间关系的方程为:

$$y = ax + b \quad (4-2-1)$$

如果各点离散不明显,象图4-2-1a那样,那么就可以由目测画出一条通过这些点的直线,如果 (x_1, y_1) 和 (x_2, y_2) 是直线上

的两个点——它们可以是,也可以不是数据点,则

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad \text{斜率 (4-2-2)}$$

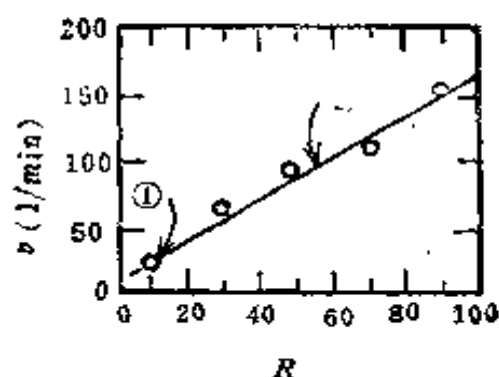
$$b = \begin{cases} y_1 - ax_1 \\ y_2 - ax_2 \end{cases} \quad \text{截距 (4-2-3)}$$

一旦 a 从式(4-2-2)计算得到,并且 b 从式(4-2-3)的任何一式求得以后,通过证实式(4-2-1)是满足点 (x_1, y_1) 或 (x_2, y_2) ——没有在 b 的计算中使用的那一对——来检查答案,是切实可行的办法。

例4-2-1 将流量计校准数据拟合一直线

转子流量计校准数据(流速对转子流量计读数)如下:

流 速 $v(\text{l/min})$	转 子 流 量 计 读 数 R
20.0	10
52.1	30
84.6	50
118.3	70
151.1	90



(a) 画出校准曲线,并写出 $v(R)$ 方程。

(b) 计算对应于转子流量计的读数为36的流速。

解 (a) 校准曲线如左图所示。凭目测,经过数据点所作的直线通过点 $(R_1 = 10, v_1 = 20)$ 和 $(R_2 = 60, v_2 = 101)$ 。因此

$$v = aR + b \quad (\text{因为数据位于直线上})$$

$$a = \frac{v_2 - v_1}{R_2 - R_1} = \frac{101 - 20}{60 - 10} = 1.62 \quad [\text{由式(4-2-2)}]$$

$$b = v_1 - aR_1 = 20 - (1.62)(10) = 3.8$$

〔由式(4-2-3)〕

所以答案是 $v = 1.62R + 3.8$

检查：在点② $aR_2 + b = (1.62)(60) + 3.8 = 101 = v_2$

(b) 在 $R = 36$ 处, $v = (1.62)(36) + 3.8 = 62.1 \text{ l/min}$

4-2b 非线性数据的拟合

最近一周,在一所较大的大学中,423个实验人员分别测定并标绘数据,发现这些数据点不在一条直线上;其中416个人耸耸肩说:“我看起来象一条直线”。于是画了一条;其余7个人着手寻找一个能把变量关联起来,而不同于 $y = ax + b$ 的方程。

将数据拟合成一个非线性方程(除 $y = ax + b$ 外的任何一种)较之拟合一条直线要困难得多;但是,如果用适当的方式标绘数据的话,对某些非线性方程仍能用直线进行拟合。例如,假定 x 和 y 由方程 $y^2 = ax^3 + b$ 关联,显然, y 对 x 的图是曲线;然而, y^2 对 x^3 的图将是具有斜率 a 和截距 b 的一条直线。进一步说,如果任何两个量由下而形式的方程关联

$$(\text{量}_1) = a(\text{量}_2) + b$$

那末在直角坐标纸上第1个量(在上例中是 y^2)对第2个量(x^3)的图是斜率为 a ,截距为 b 的直线。

下面是几个能得到直线图的例子,

(a) $y = ax^2 + b$ y 对 x^2 作图。

$$(b) \quad y^2 = \frac{a}{x} + b \quad y^2 \text{ 对 } \frac{1}{x} \text{ 作图。}$$

$$(c) \quad \frac{1}{y} = a(x-3) + b \quad \frac{1}{y} \text{ 对 } (x-3) \text{ 作图。}$$

$$(d) \quad \sin y = a(x^2 - 4) \quad \sin y \text{ 对 } (x^2 - 4) \text{ 作图。}$$

经过数据的直线必定通过原点。(为什么?)

即使原方程的形式不适宜作出直线图,有时也能重新进行整理,使它变为这样的形式:

$$(e) \quad y = \frac{1}{c_1 x - c_2} \longrightarrow \frac{1}{y} = c_1 x - c_2$$

$$\frac{1}{y} \text{ 对 } x \text{ 作图。斜率} = c_1, \text{截距} = -c_2。$$

$$(f) \quad y = 1 + (mx^2 + n)^{1/2} \longrightarrow (y-1)^2 = mx^2 + n$$

$$(y-1)^2 \text{ 对 } x^2 \text{ 作图,斜率} = m, \text{截距} = n。$$

总结一下步骤。如果有 (x, y) 数据,想用一個可以写成 $f(y) = ag(x) + b$ 形式的方程拟合,则:

1. 对每个表列 (x, y) 点计算 $f(y)$ 和 $g(x)$,并作 $f(y)$ 对 $g(x)$ 间的关系图。

2. 如果标绘点在一条直线上,方程便能拟合数据。选择直线上的两个点, (g_1, f_1) 和 (g_2, f_2) ,按照前节所述方法计算 a 和 b 。

$$a = \frac{f_2 - f_1}{g_2 - g_1} \quad b = f_1 - ag_1 \quad \text{或} \quad f_2 - ag_2$$

例4-2-2 非线性数据的直线拟合

测得质量流率 $F(\text{g/s})$ 与温度 $T(\text{K})$ 的函数关系如下:

T	10	20	40	80
F	14.76	20.14	27.73	38.47

可以认为 F 随 T 的平方根而呈线性变化。

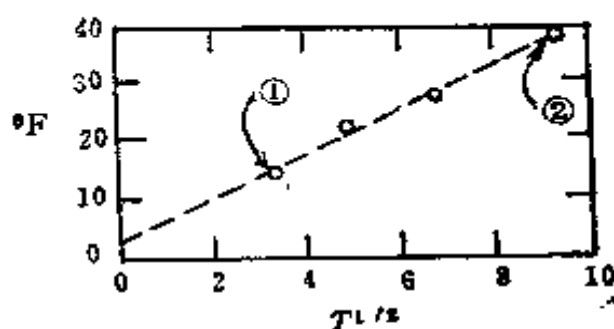
$$F = aT^{1/2} + b$$

利用直线图来检验此式,并求出 a 和 b 。

解 如果式子是正确的, F 对 $T^{1/2}$ 的图应是直线,斜率= a ,截距= b 。数据表增加 $T^{1/2}$ 一栏:

T	10	20	40	80
$T^{1/2}$	3.162	4.472	6.325	8.944
F	14.76	20.14	27.73	38.47

F 对 $T^{1/2}$ 作图。



因为图是线性的,所设的式子得到验证。经过数据点的直线通过第一个点和最后一个点,因此可用这些点计算斜率和截距。

$$F = aT^{1/2} + b$$

因 $T_1^{1/2} = 3.162$, $F_1 = 14.76$; $T_2^{1/2} = 8.944$, $F_2 = 38.47$

$$\text{斜率: } a = \frac{F_2 - F_1}{T_2^{1/2} - T_1^{1/2}} = \frac{38.47 - 14.76}{8.944 - 3.162} = 4.10 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1/2}$$

$$\text{截距: } b = F_1 - aT_1^{1/2} = 14.76 - (4.10)(3.162) = 1.80 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$$

(对单位加以验证)

于是

$$F = 4.10T^{1/2} + 1.80$$

$$\begin{aligned}\text{检验: 在点②, } 4.10T_2^{1/2} + 1.80 &= (4.10)(8.944) + 1.80 \\ &= 38.47 = F_2\end{aligned}$$

在过程分析中经常出现的两种非线性函数是指数函数, 如 $y = ae^b$ [或 $y = a\exp(bx)$], 式中 $e = 2.7182818$, 以及幂函数 $y = ax^b$ 。在叙述这些函数的参数怎样通过直线拟合而确定以前, 先重温某些代数知识。

自然对数(\ln)是指数函数的反函数。

$$P = \exp(Q) \longleftrightarrow \ln P = Q \quad (4-2-4)$$

接着可写成

$$\ln[\exp(Q)] = Q \quad \exp(\ln P) = P \quad (4-2-5)$$

一个数的自然对数可以从常用对数 (\log_{10} 或 \lg) 利用下列关系式计算

$$\ln x = 2.302585 \lg x \quad (4-2-6)$$

自然对数和指数函数在诸如美国化学工程师手册(pp 1-15至 1-17)等权威性参考书中都列有表格。

对数的积和幂的常用规则也可应用于自然对数: 如果 $y = ax$, 则 $\ln y = \ln a + \ln x$, 如果 $y = x^b$, 则 $\ln y = b \ln x$ 。这些性质提供了将 (x, y) 数据拟合成指数函数和幂函数的方法:

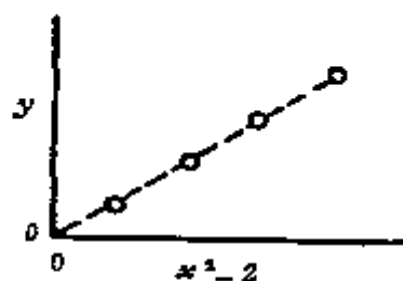
$$\begin{cases} y = a\exp(bx) \rightarrow \ln y = \ln a + bx \\ \ln y \text{ 对 } x \text{ 作图。斜率} = b, \text{截距} = \ln a \end{cases} \quad (4-2-7)$$

$$\begin{cases} y = ax^b \rightarrow \ln y = \ln a + b \ln x \\ \ln y \text{ 对 } \ln x \text{ 作图。斜率} = b, \text{截距} = \ln a \end{cases} \quad (4-2-8)$$

当确定了这些图中任意截距为 $\ln a$, 即可由式 (4-2-5) 按 \exp^P

($\ln a$) 计算 a 。例如, 当 $\ln a = 3$, 则 $a = \exp(3) = 20.1$ 。

思考题



1. 左图系根据 $x-y$ 的实验数据而绘制的。

可用什么方程把 x 和 y 关联起来?

2. 下列各函数, 如何根据 (x, y) 数据作图以得到直线, 又如何求算 a 和 b 呢?

(a) $y = a\sqrt{x} + b$ 解: y 对 \sqrt{x} 作图, 使 $(\sqrt{x_1}, y_1)$ 和 $(\sqrt{x_2}, y_2)$ 成为直线上的两个点, 计算 $a = (y_2 - y_1) / (\sqrt{x_2} - \sqrt{x_1})$, $b = y_1 - a\sqrt{x_1}$

(b) $1/y = a(x-3)^2 + b$

(c) $y = (ax^2 - b)^{1/3}$

(d) $\sin y = (ax + b)^{-2}$

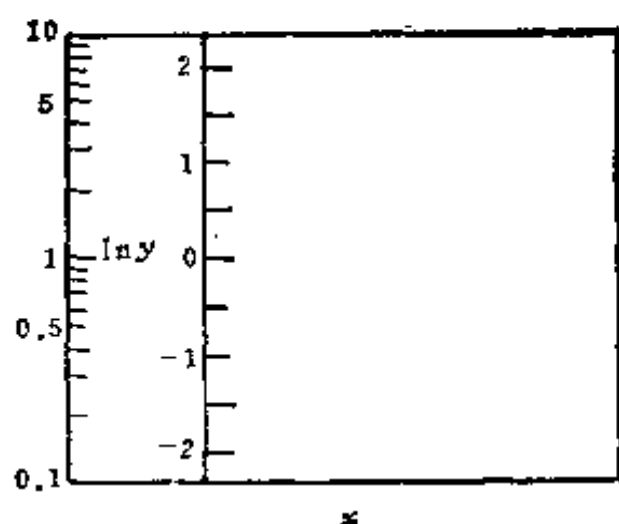
(e) $y = ae^b$

(f) $y = ax^b$

4-2c 对数坐标

假定要将所测数据 (x, y) 拟合成指数函数 $y = a \exp(bx)$, 如果有许多数据点, 计算每个 y 值的对数 (需要将 $\ln y$ 对 x 作图) 会花费比拟合过程本身更多的时间。但是, 假定与 $\ln y$ 轴平衡地画出一条附加刻度坐标, 将它上面的 y 值标成与第一条刻度上 $\ln y$ 值相对应 (见图 4-2-2)。因而就不用对每个表列 y 算出 $\ln y$, 再把数据点标绘在图上, 只要在第二条刻度坐标上找出 y 值, 就可直接把各点画出。如果同样形式的刻度坐标 (称为对

数坐标)平行于另一个轴画出,就可无需由表列 x 值计算,而直接标绘出 $\ln x$ 值。在两根轴上都带有对数刻度坐标的图纸称做对数坐标纸,一根为对数轴,另一根为直角轴的纸称做半对数坐标纸。



在对数刻度上标绘变量 y 的值时,实际上是在直角刻度上标出 y 的对数值。例如,假定 y 和 x 由方程 $y = a \exp(bx)$ ($\ln y = \ln a + bx$)关联。为了确定 a 和 b ,可以在半对数纸上作 y 对 x 图,在所得直线上选择两个点 (x_1, y_1) 和 (x_2, y_2) ,或者可以在直角坐

标纸上使 $\ln y$ 对 x 作图,画出通过对应两点 $(x_1, \ln y_1)$ 和 $(x_2, \ln y_2)$ 的直线。在任何一种情况下, b 和 a 都为

$$b = \frac{\ln y_2 - \ln y_1}{x_2 - x_1} = \frac{\ln(y_2 / y_1)}{x_2 - x_1}$$

$$\ln a = \ln y_2 - bx_2 \quad \text{或} \quad \ln a = \ln y_1 - bx_1$$

$$a = \exp(\ln a)$$

概括起来说

1. 在半对数纸上作图时,如果 y 对 x 表现为线性,则在直角纸上 $\ln y$ 对 x 也将是线性的,因此,数据能用指数函数 $y = a \exp(bx)$ 关联[见式(4-2-7)]。

2. 在对数纸上作图时,如果 y 对 x 的数据表现为线性,则在直角纸上 $\ln y$ 对 $\ln x$ 也将是线性的,因此,数据能用幂函数 $y = ax^b$ 关联[见式(4-2-8)]。

3. 在对数轴上标绘变量 z 值,所得直线通过坐标值 z_1 和

z_1 两点时,要用 $\ln(z_2/z_1) = \ln z_2 - \ln z_1$ 来取代斜率公式中的 $z_2 - z_1$ 。

4. 在对数刻度上不能标绘 $\ln z$ 值, 否则对结果无用。

例 4-2-3 在半对数纸和对数纸上曲线的拟合

在 (a) 半对数纸上, (b) 对数纸上以 F 对 t 作图, 为通过点 $(t_1 = 15, F_1 = 0.298)$ 和 $(t_2 = 30, F_2 = 0.0527)$ 的直线。在每种情况下, 计算 F 和 t 的关系式。

解 (a) 半对数图:

$$\ln F = bt + \ln a \quad (\text{因为图为直线})$$

$$F = ae^{bt}$$

$$b = \frac{\ln(F_2/F_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\ln(0.0527/0.298)}{(30 - 15)} = -0.1155$$

$$\begin{aligned} \ln a &= \ln F_1 - bt_1 = \ln(0.298) + (0.1155)(15) \\ &= 0.5218 \end{aligned}$$

$$a = \exp(0.5218) = 1.685$$

或 $F = 1.685 \exp(-0.1155t)$

检验: $F(t_2) = 1.685 \exp(-0.1155 \times 30) = 0.0527$

(b) 对数图:

$$\ln F = b \ln t + \ln a \quad (\text{因为图是直线})$$

$$F = at^b$$

$$b = \frac{\ln(F_2/F_1)}{\ln(t_2/t_1)} = \frac{\ln(0.0527/0.298)}{\ln(30/15)} = -2.50$$

$$\ln a = \ln F_1 - b \ln t_1 = \ln(0.298) + 2.5 \ln(15) = 5.559$$

$$a = \exp(5.559) = 260$$

或 $F = 260t^{-2.5}$

检验: $F(t_2) = 260(30)^{-2.5} = 0.0527$

思考题

1. 下列各图都为直线。各变量之间关系的方程是什么？

(a) 在直角坐标纸上 P 对 t ;

(b) 在半对数纸上 P 对 t ;

(c) 在对数纸上 P 对 t ;

(d) 在半对数纸上 $y^2 - 3$ 对 $1/x^2$ (把答案表示为指数函数);

(e) 在对数纸上 $1/F$ 对 $t^2 - 4$ (把答案表示为幂函数)。

2. 对于下列关系式 (a 和 b 是常数) 应在哪种纸上, 用哪个变量对哪个变量作图才能得到一条直线?

(a) $P = a \exp(bt)$;

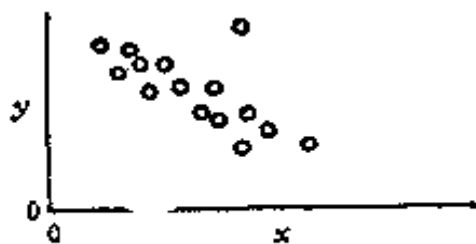
(b) $P = at^b$;

(c) $P^2 = \exp(at^2 + b)$;

(d) $1/P = a(t - 4)^{-b}$ 。

4-3 对离散数据拟合一条直线

对于象下面左图那样的数据, 拟合成一条直线几乎没有



问题。然而, 更常遇到的是象上面右图那样的情况。

当数据点如上面右图那样离散时, 能作出任意一条线, 看起来能同样好地 (或同样差地, 取决于你怎么看) 与数据点拟合成直线。问题是哪一条直线适用。

有若干统计方法可用于对一套离散数据拟合某一函数。

这些方法中最常用的最小二乘法——用于对一系列 y 对 x 的数据点拟合直线——在附录A-1中介绍和阐述，本章末习题12到17的求解要用到这种方法。

习题

1. 反应物的浓度 $C(\text{mol/l})$ 按下式随时间 (min) 变化

$$C = 3\exp(-2t)$$

(a) 3 和2的单位是什么?

(b) 计算 $C(t=0)$ 和 $C(t=1)$ 。

(c) 假定在 $t=0$ 和 $t=1\text{min}$ 时测定浓度。利用两点线性内插法或外推法估算 $C(t=0.6\text{min})$ 和 $t(C=0.10\text{mol/l})$ ，并把结果和这些量的真实值进行比较。

(d) 绘出 C 对 t 的曲线，在图上标出(c)中求得的点。

2. 二苯甲酮在几个温度时蒸气压列表如下：

$T(^{\circ}\text{C})$	108.2	141.7	157.6	175.8	195.7	208.2	224.4
$P(\text{mmHg})$	1	5	10	20	40	60	100

(a) 利用两点线性内插法测定 $T=200^{\circ}\text{C}$ 时的 P 值。(题10需要较精确的计算)

* (b) 利用两点线性内插法写出在 108.2°C 和 224.4°C 之间任一温度时测定二苯甲酮蒸气压的计算机程序。将列出值贮存在程序中，然后确定哪两个表列温度能包含所给温度，再利用内插法估算 $P(t)$ 。使用该程序计算分题(a)。

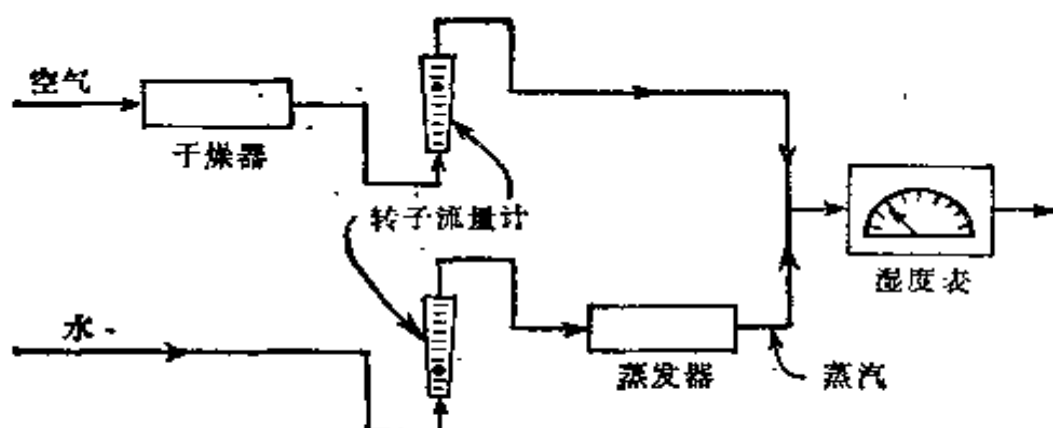
3. 从已知条件求算 $y(x)$ 方程，注意当坐标点 (a, b) 规定以后， a 为横坐标值，而 b 为纵坐标值。

* 计算机题

(a)在直角坐标纸上 y 对 x 作图为一条通过(1,2)和(2, 1)的直线。(见例4-2-1)

(b)在直角坐标纸上 $1/(y-2)$ 对 x^2 作图,为一条通过(5, 6)和(1,3)的直线。(注意:这些是横坐标和纵坐标的值,不是 x 和 y 的值)

4.测定气流中湿含量的湿度计用下图所示的装置加以校准。



蒸汽和干空气以已知速率输入,混合成具有已知含水量的气流,记录温度计读数;改变水或空气的流速以得到具有不同水含量的气流,再记下新读数,等等。取到下列数据:

水的摩尔分率 η	温度计读数 R
0.011	5
0.044	20
0.083	40
0.126	60
0.170	80

(a)画出校正曲线,确定 $\eta(R)$ 方程。

(b) 假定某烟气样引入湿度计的样品室中, 读数 $R = 32$ 。如果烟气的摩尔流率是 120 kmol/h , 气体中水蒸气的摩尔流率是多少?

5. 在实验室反应器中, 进行反应 $A \rightarrow B$ 。根据提出的反应速度定律, A 的浓度随时间而变化如下:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt$$

式中 C_{A0} 是反应器中 A 的初始浓度, k 是常数。

(a) 如果 C_A 和 C_{A0} 的单位为 lb-mol/ft^3 , t 的单位是 min , k 的单位是什么?

(b) 对 $C_A(t)$ 取得下列数据:

t (min)	C_A (lb-mol/ft ³)
0.5	1.05
1	0.69
1.5	0.51
2	0.41
3	0.29
5	0.18
10	0.096

在直角坐标纸上标绘数据, 如果所提出的式子是正确的, 将得到一条直线。如果式子得到证实, 计算 k 和 C_{A0} 。

(c) 将包含所求得常数的式子换算成用 t' (秒) 表示的反应混合物中 A 的摩尔浓度的表达式。计算 200s 时的摩尔浓度。

6. 根据下列已知条件求出 $y(x)$ 方程, 所有的图都是直

线。

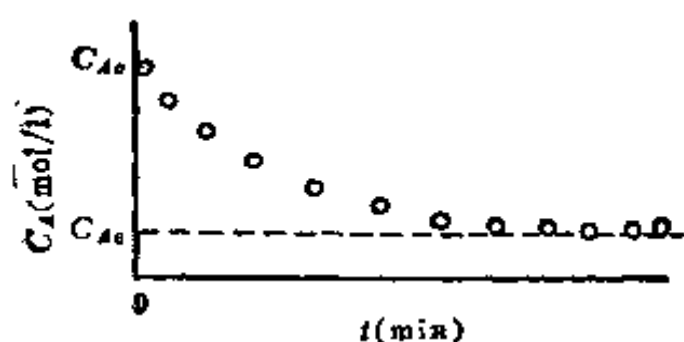
(a)在直角坐标纸上 $\ln y$ 对 x 的图经过 $(1.0, 0.693)$ 和 $(2.0, 0.0)$ 。(每一对数中,第一个坐标是横坐标,第二个是纵坐标)

(b)在半对数纸上 y 对 x 的图经过 $(1,2)$ 和 $(2,1)$ 。(见例4-2-3)

(c)在对数纸上 y 对 x 的图经过 $(1,2)$ 和 $(2,1)$ 。

(d)在半对数纸上 $(y^2 - 1)$ 对 $(x - 2)$ 的图经过 $(1.0, 40.2)$ 和 $(2.0, 807.0)$ 。

(e)在对数纸上 $(y^2 - 1)$ 对 $(x - 2)$ 的图经过 $(1.0, 40.2)$ 和 $(2.0, 807.0)$ 。



7. 化学反应 $A \rightarrow B$ 在一密闭容器中进行。由反应开始,取得时间 t (min)与A的浓度 C_A (mol/l)关系的下列数据。

t (min)	0	36	65	100	160	∞
C_A (mol/l)	0.1823 (C_{A0})	0.1453	0.1216	0.1025	0.0795	0.0495 (C_{Ae})

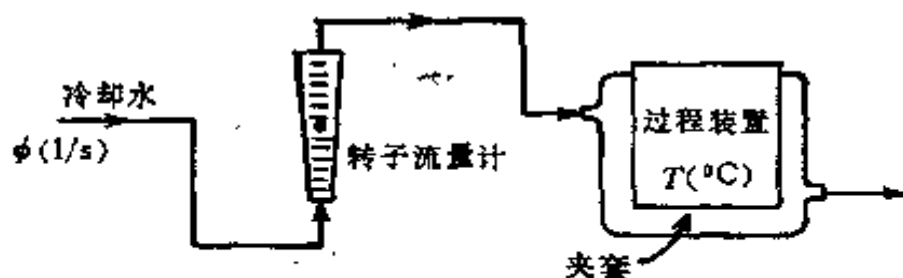
由提供的反应机理,可知 C_A 和 t 由下式关联:

$$\ln \frac{C_A - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} = -kt$$

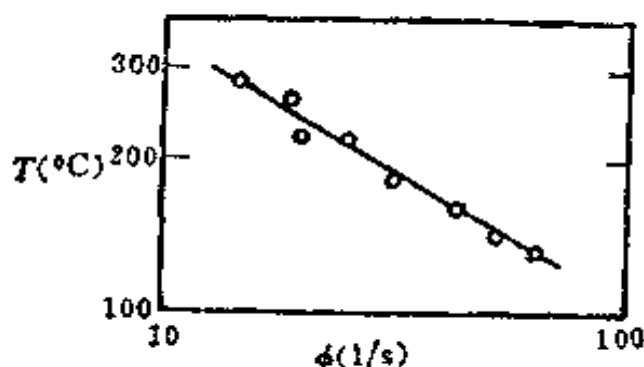
式中 k 是反应速度常数。上述数据能证实这个预示吗?如果能,求 k 值。(用半对数纸求解此题)

8. 过程设备温度的控制是把冷却水以经过测定的速率通

过关闭着设备的夹套而实现的。



设备温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 和冷却水流速 $\phi(1/\text{s})$ 之间的精确关系式是非常复杂的,所以需要导出一个在有限的流速和温度范围内,近



似于这个关系式的简单经验式。取得 T 个 ϕ 的数据。在直角坐标纸和半对数纸上 T 对 ϕ 作图显然是曲线(排除了 $T = a\phi + b$ 和 $T = a \exp(b\phi)$ 为经验函数的可能性)。但是在对数纸上作的图如上所示。

经过数据点所画的直线,通过点 $(\phi_1 = 20, T_1 = 220)$ 和 $(\phi_2 = 40, T_2 = 150)$ 。

(a) ϕ 和 T 之间的经验关系式是什么?

(b) 利用所导出的方程, 计算保持温度在 175°C 所需的流率。

9. 如果实验数据 (x, y) 被下列函数关联, 为了得到一条直线, 应在何种纸上作图, 作为函数参数的斜率和截距是多少?

((a)的解答作为例子给出)

(a) $y^2 = mx^3 - n$

解 在直角坐标纸上 y^2 对 x^3 作图。

斜率 = m , 截距 = $-n$

$$(b) \frac{1}{y} = a(x-2)^2 + b$$

$$(c) y = r \exp(-b/x)$$

$$(d) y = a(x^2 + 4)^b$$

10. 求把题2中所给的 $T > 180^\circ\text{C}$ 的蒸气压数据关联起来的函数 $p(T)$, 利用所得结果估算 $T = 200^\circ\text{C}$ 时的 p 。

11. 校正孔板流量计时, 得到下列数据。

流 率 $V(\text{ft}^3/\text{s})$	孔板流量计读数 $R(\text{mmHg})$
3.42	30.3
4.25	58.0
5.25	75.5
5.88	93.5
7.02	137.5
7.30	148.0
10.05	261.0

通过孔板的流率符合 $V = kR^n$ 方程。由所给校正数据求 k 和 n 的值。

12. 利用最小二乘法(附录A-1)对下列数据拟合成(a)直线, (b)经过原点的直线。

x	y
0.3	0.4
1.9	2.1
3.2	3.1

在单张图上，表示出所拟合的直线和数据点。

13. 量 p 随另一量 q 按下式变化

$$p^2 = \frac{1}{aq + b}$$

p 和 q 的数据如下：

q	p
1	0.95
2	0.59
3	0.43
5	0.35

(a) 如果所给方程是正确的，怎么作图将得到直线？

(b) 用最小二乘法（见附录 A-1 的例 A-1）测定 a 和 b 。

14. x, y 的数据如下：

x	y
0.5	2.20
14	4.30
84	6.15

(a) 根据数据在对数纸上作图。

(b) 利用最小二乘法求出 $y(x)$ 的方程。（要认清在作什么样的图——在此题中无法避免取数据点的对数）

(c) 在图上画出所求得的直线。

15. 假定有 n 个数据点 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ ，想要利用最小二乘法对这些数据拟合成一条经过原点的直线

($y = ax$)。通过写出第 i 个数据点(x_i, y_i)到直线的垂直距离的表达式来导出直线斜率式A.1-6,然后写出 $\phi = \sum d_i^2$ 的表达式,对此式微分,求出此函数的最小值。

*16. 写出对表列数据(x, y)拟合成直线 $y = ax + b$ 的计算机程序,假设在任何一次运算中所取的数据点不多于100个。程序必须读入并贮存数据,利用式A.1-3至A.1-5各式,求经过数据的最佳直线的斜率 a 和截距 b ,然后打印出这些量的值。最后该程序应打印出测量值(y_i),同时对每个表列 x 值,计算 y 的($ax_i + b$)值。

通过将下表中的数据拟合成直线,检验该程序:

x	1	1.5	2	2.5	3
y	2.35	5.53	8.92	12.15	15.33

17. 某物质通过半渗透膜的速率由气体的扩散系数 D (cm^2/s)决定。根据阿累尼乌斯定律, D 随膜温 $T(\text{K})$ 的变化而变化

$$D = D_0 \exp(-E/RT)$$

式中: D_0 = 指数前面的系数;

E = 活化能;

$R = 1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ 。

在氟硅酮橡胶管中 SO_2 的扩散系数在 n 个温度下测出结果如下表:

(a) D_0 和 E 的单位是什么?

(b) 要得到一条直线,数据应如何标绘?

* 计算机题

$T(K)$	$D(\text{cm}^2/\text{s}) \times 10^6$
347.0	1.34 (即 $D = 1.34 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$)
374.2	2.50
396.2	4.55
420.7	8.52
447.7	14.07
471.2	19.99

(c) 以(b)中所示的方式标绘数据, 从所得直线求 D_0 和 E 。

*(d) 编制计算机程序, 读入 (T, D) 数据, 并用最小二乘法计算 D_0 和 E 。然后运算该程序, 打印结果。

* 计算机题

第二部分 物料衡算

第五章 物料衡算基础

在设计一个新过程或分析一个已有过程时，必然要计及自然规律所施加的某些制约。例如，不能要求输入到反应器是1000克铅而输出却是2000克铅或金或任何其它东西；同样，如果已知每天在发电厂锅炉烧掉的煤中含有1500磅硫，则不必分析灰分和烟气，就可知道每天有1500磅硫以这种或那种形态离开了锅炉。

这两种推测是基于质量守恒定律而得出的，它可以表述为，质量既不能创造也不会消灭（在本书中我们将不论及不符合该定律的核反应）。诸如“输入总质量 = 输出总质量”，或“ $(\text{lb}_m \text{ 硫/天})_{\text{入}} = (\text{lb}_m \text{ 硫/天})_{\text{出}}$ ”这些基于质量守恒定律的陈述都是质量衡算或物料衡算的实例。在全过程和各单个设备的输入和输出项满足每种过程物料的适用的衡算式以前，新过程的设计或老过程的分析是不会终结的。

从这一章开始的本书第二部分，要概述对单个过程设备和多设备过程作物料衡算的方法。在本章中我们要阐明如何

将已知的过程变量条件组织起来,建立物料衡算式,以及求解包含未知变量的衡算式的方法。在第六章和第七章我们要介绍决定过程物料性质的各种物性和定律,并指出在列物料衡算式时如何考虑(当必须时)这些物性和定律。

5-1 过程的分类

化学过程可以分成间歇式、连续式和半间歇式,也可以分为稳态和非稳态。在对过程体系写出物料衡算以前,必须知道过程属于哪一种类型。

(a) 间歇过程:在过程开始时原料进入体系,过一段时间以后立即移出所有的产物。在原料进入和产物移出这段时间中,没有物质进出体系。

例:把反应物迅速加入容器,一段时间以后当体系达到平衡时,移出产物和未消耗的反应物。

(b) 连续过程:在整个过程期间,输入物和输出物连续流动。

例:把流体混合物以恒定速率用泵打入蒸馏塔,并从塔顶和塔底不断地移走蒸气和流体物料。

(c) 半间歇过程:输入物近于瞬时加入,输出物连续排出,或者与此相反。

例:让受压气体容器中的气体逸散入大气;在容器中缓慢地混合几种流体,而不排出任何东西。

除了对恒定的平均值而言可能有不太大的波动以外,如果过程中所有变量的值(即所有的温度、压力、体积、流率等等)都不随时间变化,就说该过程是在稳态下操作。如果一些过程变量随时间而变,就说是瞬态或非稳态操作。根据这种

特性,间歇过程和半间歇过程是非稳态操作,而连续过程可以是稳态的,也可以是非稳态的。

在一些比较简单的场合,只要生产比较少量的产物时,常用间歇过程。连续过程能较好地适用于大规模生产,连续过程经常是在尽可能接近稳态的状况下进行的,在过程开工阶段和随后的过程操作条件变化(有意的或其它原因),属于非稳态状况。

思考题

把下列过程分成间歇式、连续式或半间歇式以及非稳态或稳态。

1. 一球形玻璃容器以 2 克每分的恒速充满空气。

2. 从冰箱中取出一瓶牛奶并放在厨房桌上。

3. 水在敞口烧瓶中沸腾。

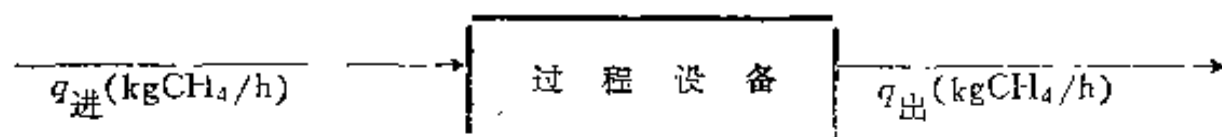
4. 一氧化碳和水蒸气以恒速输入管形反应器,反应生成二氧化碳和氢。产物和未耗用的反应物在另一头取出。当过程开始时,反应器中含有空气。反应器的温度是恒定的,输入反应物料的组成和流速也与时间无关,把(i)初始,(ii)过去了一段很长的时间以后这两种过程分类。

5-2 衡 算

5-2a 一般衡算式

假定连续过程设备的进料和出料的组分都是甲烷,为了要确定设备是否达到设计要求,测定了进出料中甲烷的质量

流率，发现它们是不同的。



对所看到的测量流速差，只有四种可能的解释。

1. 甲烷从设备泄漏了。
2. 在设备中，甲烷要么作为反应物被消耗了，要么生成产物了。
3. 甲烷正积累在设备中——可能是吸附在壁上的缘故。
4. 测定错误。

如果测定是正确的，也没有泄漏，另外的两种可能性，反应中的生成或消耗，以及在过程设备中的积累——就是对输入和输出流率之差所能考虑的全部原因了。

关于体系的物料衡算(单个过程设备，设备的组合或整个过程)可写成下列通式：

$$\begin{array}{ccccccccc} \text{输入} & + & \text{生成} & - & \text{输出} & - & \text{消耗} & = & \text{积累} & (5-2-1) \\ \text{(经过体系边} & & \text{(在体系} & & \text{(由体系} & & \text{(在体系} & & \text{(在体系内} & \\ \text{界进入)} & & \text{内生产)} & & \text{边界离开)} & & \text{内消耗)} & & \text{聚积)} & \end{array}$$

上述一般衡算式可以用于进入或离开任一过程体系的任何一种物料；它能应用于体系组分的总质量，也能用于包括在过程中的各种分子或原子。式中每一项的含义在下例中说明。

例5-2-1 一般衡算式

每年有50000人进入城市，75000人离开，22000人出生，19000人死亡。写出关于城市人口的衡算式。

解 令 P 表示人数

$$\text{输入} + \text{生成} - \text{输出} - \text{消耗} = \text{积累}$$

$$50000 \frac{P}{\text{年}} + 22000 \frac{P}{\text{年}} - 75000 \frac{P}{\text{年}} - 19000 \frac{P}{\text{年}} = A \left(\frac{P}{\text{年}} \right)$$

$$A = -20000 \frac{P}{\text{年}}$$

(城市人口每年减少20000人)

可以写出两种类型的衡算:

(a)微分衡算,这种衡算指出某瞬间在体系中正在发生什么。衡算式中的每一项都是速率(输入速率、生成速率等等),它们的单位是衡算量的单位除以时间单位(人/年,克SO₂/秒,桶/天)。连续过程常用这种类型的衡算。(见例5-2-1)

(b)积分衡算,这种衡算指出在两个瞬间内发生了什么,衡算式中的每一项都是衡算量的数量,并有对应的单位(人,克SO₂,桶)。间歇过程常用这种类型的衡算。这两个瞬间,一个是输入开始后的时刻,另一个是产物移出前的时刻。

在本书中我们主要讨论应用于连续稳态体系的微分衡算和应用于始态和终态之间的间歇体系的积分衡算。在第十一章,我们要讨论非稳体系的一般衡算式,并说明微分衡算和积分衡算是如何关联的,实际上就是说明相互之间如何推导。

如果衡算量既不是反应物,也不是反应产物,那末衡算式中生成项和消耗项就等于零。如果衡算量是总质量,这些项总是为零,因为(忽视核反应)质量既不能创造,也不能消灭。

5-2b 关于连续稳态过程的衡算

假定在连续稳态过程中氢为输入、输出流股中的一种组分。则氢衡算式中的积累项必等于零;否则,生产线中氢的数量必将随时间而变,按定义来说,这个过程就不是稳态过程。

同样的理由对包括在过程中的每种物质都成立,于是对

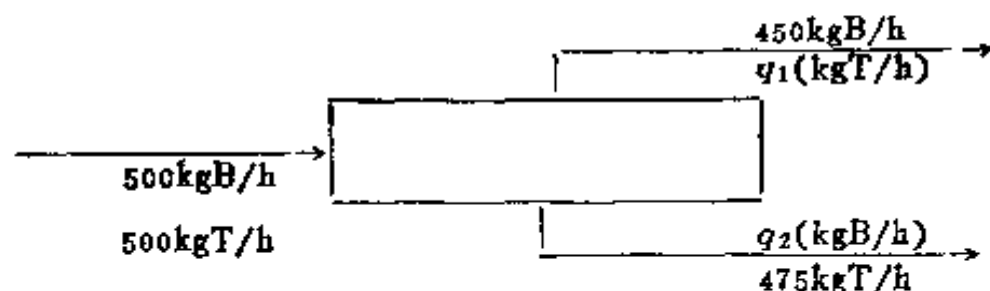
连续稳态过程来说,一般衡算式,即式(5-2-1)就简化为

$$\text{输入} + \text{生成} = \text{输出} + \text{消耗} \quad (5-2-2)$$

例5-2-2 连续蒸馏过程的物料衡算

每小时1000千克含50%苯(质量)的苯和甲苯的混合物,用蒸馏法分离为两种组分。塔顶流股中苯的质量流率是450kgB/h(B表示苯,下同)塔底股中甲苯流的质量流率是475kgT/h(T表示甲苯,下同)。操作在稳态下进行。写出苯和甲苯的衡算式,计算输出流中未知组分的流率。

解 过程用图示意如下。



因本过程处于稳态,体系内不可能有任何物料积累,故在全物料衡算式(5-2-1)中,积累项等于零。此外,因为没有化学反应发生,生成项或消耗项为零。因此全衡算式(5-2-2)可简化为输入 = 输出。

苯衡算: $500\text{kgB/h} = 450\text{kgB/h} + q_2$

$$q_2 = 50\text{kgB/h}$$

甲苯衡算: $500\text{kgT/h} = q_1 + 475\text{kgT/h}$

$$q_1 = 25\text{kgT/h}$$

核对计算:

总质量衡算: $1000\text{kg/h} = 450 + q_1 + q_2 + 475 (\text{均为kg/h})$

因为 $q_1 = 25 \text{ kg/h}$ $q_2 = 50 \text{ kg/h}$

故 $1000 \text{ kg/h} = 1000 \text{ kg/h}$

5-2c 间歇过程的积分衡算

在间歇反应器中,氮和氢反应生成氨。在 $t = 0$ 时,反应器中有 $m_0 \text{ mol NH}_3$,在后一时刻 t_f 反应终止,反应器中的物质有 $m_f \text{ mol NH}_3$ 被取出。在 t_0 和 t_f 这段时间内没有氨进出反应器,因此一般衡算式 (5-2-1) 就简化为生成 = 积累。而且, t_0 和 t_f 之间积累在反应器中的氨量即简单地等于 $m_f - m_0$,也就是最终数量减去初始数量。

同样的理由也可以适用于参与间歇过程的任何物质,于是有式

生成 - 消耗 = 积累 = 最终输出 - 初始输入

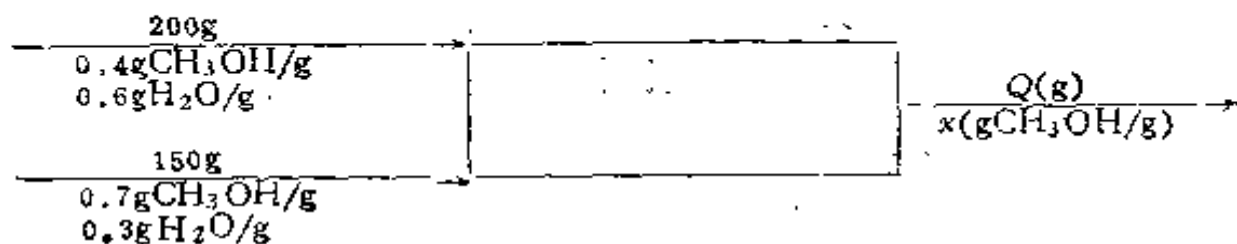
即 初始输入 + 生成 = 最终输出 + 消耗 (5-2-3)

上式与连续稳态过程的式 (5-2-2) 相同,只是式 (5-2-2) 中的输入项和输出项,在这过程指的是衡算物料的初始输入量和最终输出量,也就是说,不能用连续加料、连续出料中的衡算物的流率。

例5-2-3 间歇混合过程的衡算

两种甲醇-水混合物分别放在烧瓶中。第一种混合物含 40 wt% 甲醇,第二种含 70 wt% 甲醇。如果 200g 第一种混合物和 150g 第二种混合物相混和,求产物的质量和组成。

解



(说明:图上所示的输入和输出物料指的是该间歇过程的初始和最终状态。)

因为没有化学反应,式(5-2-3)的生成项和消耗项可以略去,因此全衡算简化成“输入=输出”。

总质量衡算 $200\text{g} + 150\text{g} = Q(\text{g})$

$$Q = 350\text{g}$$

甲醇衡算

$$\frac{200\text{g} \times 0.4\text{g CH}_3\text{OH}}{\text{g}} + \frac{150\text{g} \times 0.7\text{g CH}_3\text{OH}}{\text{g}} = \frac{Q(\text{g}) \times x\text{g CH}_3\text{OH}}{\text{g}}$$

式中 $Q = 350\text{g}$

$$x = 0.529\text{g CH}_3\text{OH/g}$$

现在知道了产物的详细情况,其中包括水的质量分率(它是多少?)。水衡算仅仅用来核对计算。

水衡算 输入=输出

$$(200)(0.6) + (150)(0.3) = (350)(1 - 0.529) \text{ (验证!)}$$

$$165\text{g H}_2\text{O} = 165\text{g H}_2\text{O} \text{ (说明以上衡算正确)}$$

5-3 物料的衡算

所有的物料衡算都是在单一主题上变化。给出某些输入和输出物料变量的值,计算其它变量的值。求解这种题,需要导出量求解含有未知物料变量的式子;求解所导出的式子通常是简单的代数问题,但是根据过程的描述和收集过程数据,来导出这些式子,存在相当多的困难。从问题的陈述中,究竟知道了什么?还需要什么?实际上有可能从题意中无法明显

地找出哪些是已知条件,哪些是需求的。举例来说,发现学生(尤其在考试时)搔头抓耳,茫然地花费1个小时注视着一道只要用5分钟就完全能解出的题并不罕见。

本节我们将介绍把过程的描述归纳为一组方程,以便对未知的过程变量求解的方法。所介绍的方法不是求解物料衡算题的唯一可用的方法,但它总是可行的,在把花费在茫然地注视和搔头上的时间减到最少这一点上它也是有效的。

5-3a 流程图

在本书中和今后,你将会读到下列样式的文句。

“丙烷的催化脱氢在一连续填充床反应器中进行。每小时1000磅纯丙烷输入预热器,在进入反应器前,加热到1050°F。含有丙烷、丙烯、甲烷和氢的反应器流出气体,从1500°F冷却到250°F,并送入吸收塔,在塔中丙烷和丙烯溶解在油中。然后油进入解吸塔加热,释放出溶解的气体;这些气体再一次压缩并送入高压蒸馏塔,在塔中分离丙烷和丙烯。丙烷流股循环回去,加到反应器预热器的进料中。从精馏塔出来的产物流股含98%丙烯,循环流股含97%丙烷。解吸过的油循环到吸收塔中”。

当看了象上面一文过程的描述,然后要求确定关于过程的一些情况时,有必要为了便于后面计算来归纳已知条件。做到这点的最好方式是画出过程的流程图,就是用方框或其它符号表示工艺设备(反应器,混合器,分离设备等),并以带箭头的直线表示输入物和输出物。

例如,设备含 N_2 和 O_2 的某气体,与丙烷在间歇式燃烧室中混合,一部分(但非全部) O_2 与 C_3H_8 反应生成 CO_2 和 H_2O ,然后将产物冷却,将水冷凝。这种具有两个单元操作的流程

图可以表示为图5-3-1。

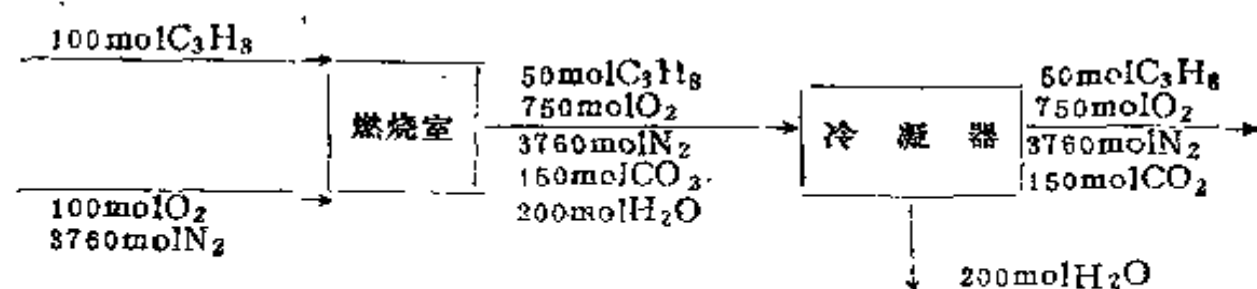
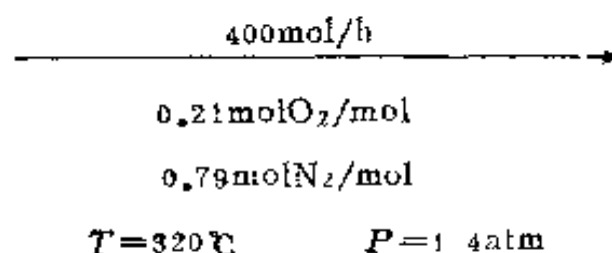


图5-3-1 燃烧-冷凝过程的流程图

当使用得当时,工艺流程图能特别有助于进行物料衡算,并顺利地做下去。为了做到这一点,流程图一经画出,须将符号标注完全,对每种输入物料和输出物料都写上已知的过程变量值和未知变量的符号。然后,图就起记分牌的作用用作解题,这就是求出每个未知变量后,就把它填入流程图中,因此,流程图就会连续地指示出哪些已经解出了,哪些有待求解。

下面是标注流程符号时要注意的几点,以便在物料衡算中能得到最大可能的俾益。

1. 在图上各流股的位置处写上所有已知流股变量的值和单位。例如,含21mol% O_2 和79% N_2 ,在320℃和1.4atm下以400mol/h的流率的气流,可以标出如下符号



当在图上对每一流股都标上符号以后,关于过程的已知条件就一览无遗了,每一项都和过程的有关部分恰当地联系起来。

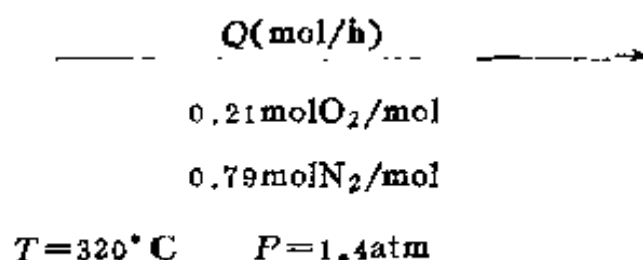
在物料衡算题中,最有意义的流股变量是能指出流股

中每种组分的数量有多少(对间歇过程), 或每种组分的流率有多大(对连续过程)。这种信息能用两种方式提供: 第一种是流股的总数量或总流率, 加上每种组分的分率; 第二种是直接以每种组分的数量或流率表示。

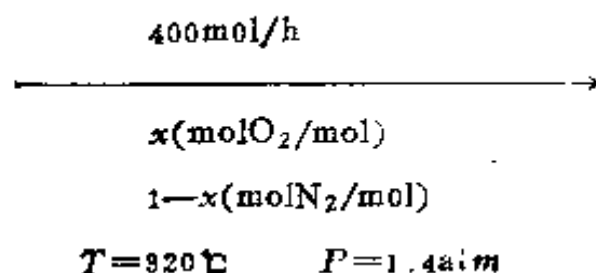
\longrightarrow		\longleftarrow	\longrightarrow
$60\text{ kmol N}_2/\text{min}$			$100\text{ kmol}/\text{min}$
$40\text{ kmol O}_2/\text{min}$			$0.6\text{ kmol N}_2/\text{kmol}$
			$0.4\text{ kmol O}_2/\text{kmol}$
\longrightarrow		\longleftarrow	\longrightarrow
$3.0\text{ lb}_m \text{ CH}_4$			$10\text{ lb}_m \text{ 混合物}$
$4.0\text{ lb}_m \text{ C}_2\text{H}_4$			$0.3\text{ lb}_m \text{ CH}_4/\text{lb}_m$
$3.0\text{ lb}_m \text{ C}_2\text{H}_6$			$0.4\text{ lb}_m \text{ C}_2\text{H}_4/\text{lb}_m$
			$0.3\text{ lb}_m \text{ C}_2\text{H}_6/\text{lb}_m$

当用一种方式标记流股符号后, 很容易计算与另一种标记的方式相对应的量。(对刚才所给的两个例子验证这点)

2. 选用未知流股变量的代数符号(例如 $Q\text{ kg 溶液}/\text{min}$, $x\text{ lb}_m\text{ N}_2/\text{lb}_m$, $n\text{ kmol C}_3\text{H}_8$ 等), 并在图上写出这些变量的名称和它们的单位。例如, 如果不知道在第一步的叙述中所提到的流股的流率, 可将流股标记成:



如果流率已知, 但不知摩尔分率时, 可将流股标记为:



最终必须导出并求解一个包含图上所出现的每个未知量的式子，因此使标记未知量的数目最少是有利的。例如，当标记某流股分的质量分率或摩尔分率时，只要对除一个分率以外的所有分率选定变量名称，因为最后一个必定是1减去其余分率的总和。如果已知流股2的质量是流股1的质量的两倍，将这些流股的质量标记为 Q 和 $2Q$ ，而不用 Q_2 和 Q_1 ；如果知道流股中氮(质量)是氧的三倍，将 O_2 和 N_2 的质量分率标记为 $x(\text{g } O_2/\text{g})$ 和 $3x(\text{g } N_2/\text{g})$ 而不用 x 和 y 。

如果已知流股的体积流率，对该流股上质量流率或摩尔流率，或者直接计算出这些流率，一般是有用的，因为衡算通常不使用体积量。

例5-3-1 空气增湿和加氧过程的流程图

某些有机体生长速率的实验，需要建立起富氧的湿空气环境。有三个输入流股进入蒸发室，以产生具有所需组成的输出流股。

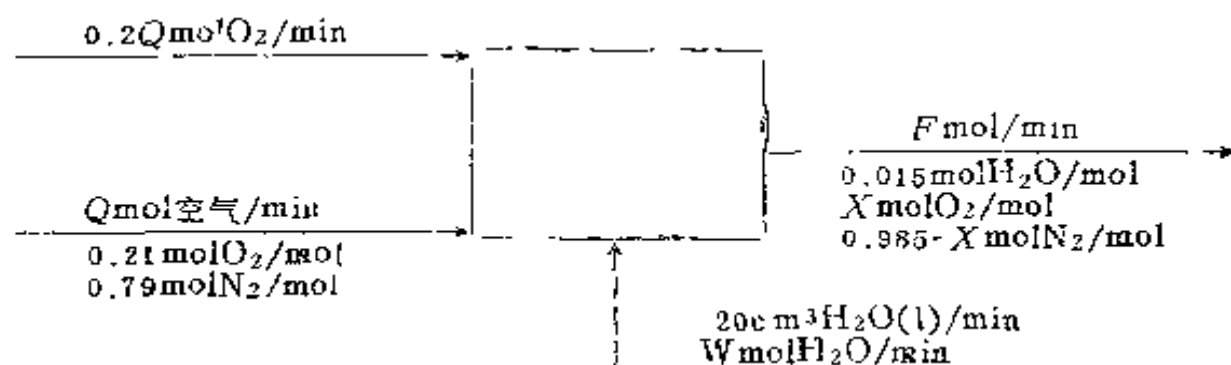
A. 液体水，以 $20\text{ cm}^3/\text{min}$ 的速率加入。

B. 空气($21\text{ mol}\% O_2$ ，其余是 N_2)。

C. 纯氧，其摩尔流率为B流股的 $1/5$ 。

分析输出气体后，发现含 $1.5\text{ mol}\%$ 水。画出该过程的流程图并标上符号，计算所有未知流股变量。

解



关于标记符号的注意事项:

1. 因为已知的一个流率($20\text{cm}^3\text{H}_2\text{O}/\text{min}$)是以每分为基准给出的, 故按此基准标记所有流股的流率是最方便的。

2. 一旦选定变量名称 Q 为空气流率, 根据已知的空气和 O_2 流速比的数据, 可以标出 O_2 的流率为 $0.2Q$ 。

3. 每个流股中各组分的摩尔分率之和必为1。因为出口流股中 H_2O 的摩尔分率已知是0.015, 当 O_2 的摩尔分率的符号标为 x , 则 N_2 摩尔分率为

$$1 - (x + 0.015) = (0.985 - x) \text{ mol N}_2 / \text{mol}.$$

量 W 可以从已知的体积流率和液体水的密度计算。

$$W = \frac{20\text{cm}^3\text{H}_2\text{O}}{\text{min}} \left| \frac{1\text{gH}_2\text{O}}{\text{cm}^3} \right| \frac{1\text{mol}}{18.02\text{g}} = 1.111 \frac{\text{molH}_2\text{O}}{\text{min}}$$

其余三个未知量(Q , F 和 x) 可以从衡算式求得, 对这个没有反应的稳态过程来说, 全部衡算式都有简单的形式, 即输入 = 输出。参照流程图很容易写出衡算式:

$$\text{H}_2\text{O 衡算} \quad W \left(\frac{\text{molH}_2\text{O}}{\text{min}} \right) = F \frac{\text{mol}}{\text{min}} \left| \frac{0.015\text{molH}_2\text{O}}{\text{mol}} \right|$$

$$\text{式中} \quad W = 1.111 \frac{\text{molH}_2\text{O}}{\text{min}}$$

$$\text{故} \quad F = 74.07 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\text{总摩尔衡算} \quad (0.2Q + Q + W) \frac{\text{mol}}{\text{min}} = F \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\text{式中} \quad W = 1.111 \frac{\text{molH}_2\text{O}}{\text{min}} \quad F = 74.07 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$Q = 60.80 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\text{N}_2 \text{ 衡算} \quad \frac{Q\text{mol}}{\text{min}} \left| \frac{0.79\text{molN}_2}{\text{mol}} \right|$$

$$= \frac{F \text{ mol}}{\text{min}} \left| \frac{(0.985 - x) \text{ mol N}_2}{\text{mol}} \right|$$

$$0.79Q = F(0.98 - 5x)$$

$$\text{式中, } Q = 60.80 \frac{\text{mol}}{\text{min}}, \quad F = 74.07 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$x = 0.3365 \text{ mol O}_2 / \text{mol}$$

思考题

下面是几个带标记的过程气流。根据带标记的物料变量计算出各个量。第1题的解作为示例。

$$1. \quad \frac{100 \text{ lb-mol}}{\text{min}} \rightarrow \text{计算 } q (\text{lb-mol CH}_4) \\ m (\text{lb}_m \text{ C}_2\text{H}_4)$$

$$0.3 \text{ lb-mol CH}_4 / \text{lb-mol}$$

$$0.4 \text{ lb-mol C}_2\text{H}_4 / \text{lb-mol}$$

$$0.3 \text{ lb-mol C}_2\text{H}_6 / \text{lb-mol}$$

$$\text{解} \quad q = (0.3)(100) = 30 \text{ lb-mol CH}_4$$

$$m = \frac{(0.4)(100) \text{ lb-mol C}_2\text{H}_4 + 28.01 \text{ lb}_m}{1 \text{ lb-mol}} \\ = 1120 \text{ lb}_m \text{ C}_2\text{H}_4$$

$$2. \quad \frac{250 \text{ kg/h}}{\text{min}} \rightarrow \text{计算: 用 } x \text{ 表示的 } W (\text{kg C}_7\text{H}_8 / \text{min})$$

$$\frac{x \text{ kg C}_6\text{H}_6 / \text{kg}}{1 - x \text{ kg C}_7\text{H}_8 / \text{kg}}$$

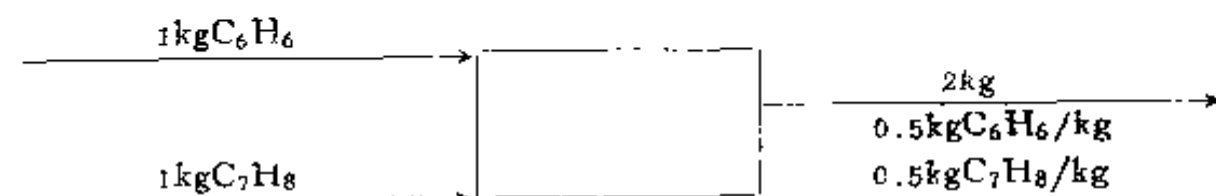
$$3. \quad \frac{75 \text{ ml CH}_4 (\text{液体})}{\text{min}} \rightarrow \text{计算 } R (\text{mol CH}_4) \\ (\text{比重} = 1.595)$$

4. $50\text{kgH}_2\text{O/s}$ → 计算 $B(\text{kg总量/s})$, $q(\text{kgCO/s})$

$\left. \begin{array}{l} Q\text{kg干气/s} \\ 0.25\text{kgCO/kg干气} \\ 0.75\text{kgCO}_2/\text{kg干气} \end{array} \right\}$ 和 $\lambda(\text{kgCO}_2/\text{kg总量})$ 均用 Q 表示

5-3b 流程图换算和计算基准

假定 1 千克苯和 1 千克甲苯混合。很明显这个简单过程的输出物是含 50% (质量) 苯的 2 千克混合物:

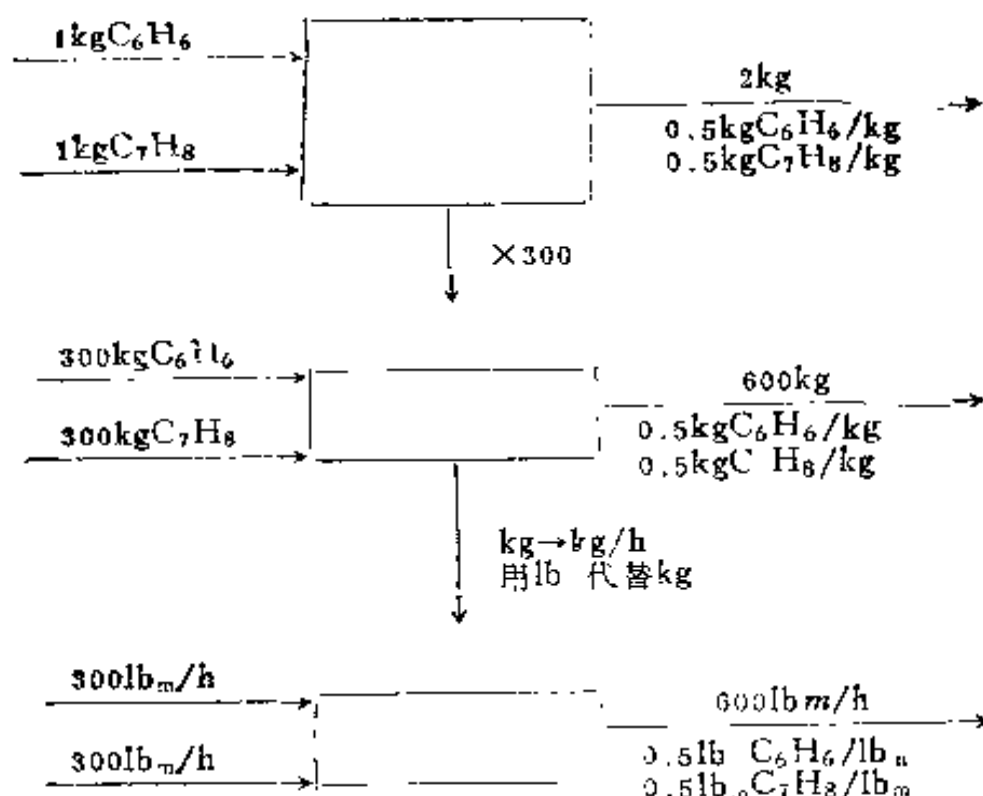


用上述流程图所描绘的过程可认为是平衡的, 因为物料衡算对于体系中两种组分 (C_6H_6 和 C_7H_8) 都能满足。(在这两种情况下, 都是 1kg 输入 = $(2 \times 0.5)\text{kg}$ 输出)

可以看出, 一切流股的质量 (但不是质量分率) 乘上一共同的因子后, 过程仍将保持平衡; 而且, 流股的质量能变成质量流率, 一切流股变量 (包括质量分率) 的质量单位能从 kg 变成 g 或 lb , 或任何其它质量单位, 过程却还将是平衡的。

用一个比例量改变所有流股数量或流率的值, 而不改变流股组成的方法, 称为流程图换算, 如果最终的流股量比原先流股量大, 叫做按比例放大; 如果小于原先的量, 叫做按比例缩小。

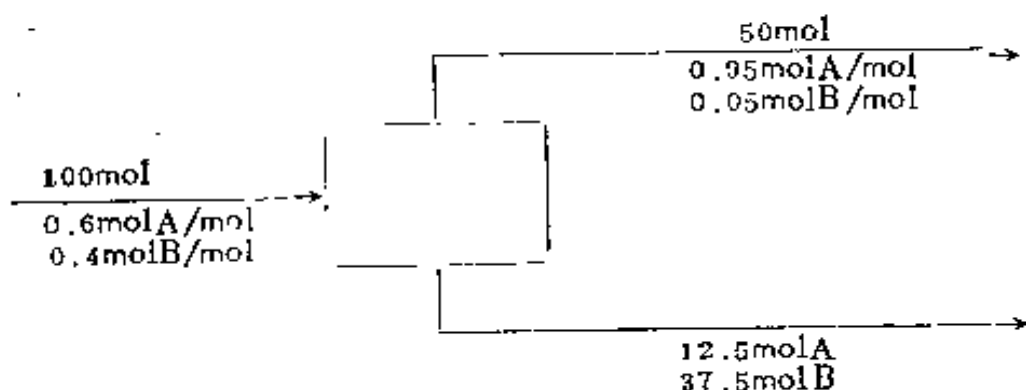
假定对某过程进行衡算, 某一过程流股的数量或流速为 n_1 。把所有的流股数量或流率乘上比值 n_2/n_1 , 将换算流程图中的流股量或流速换算成 n_2 。然而, 却无法用简单的乘法把



质量或质量流速换算成摩尔量,或作相反的换算;这种转换必须按3-3b节的方法进行。

例5-3-2 分离过程流程图的按比例放大

一含60% A和40% B摩尔的混合物分离成两种馏分。过程的流程图如下所示:



当连续进料为 1250 lb-mol/h ,需要达到同样的分离,据此换

算流程图。

解 换算因子是

$$\frac{1250 \text{ lb-mol/h}}{100 \text{ mol}} = 12.5 \frac{\text{lb-mol/h}}{\text{mol}}$$

将间歇过程中所有的流股质量换算成流率如下：

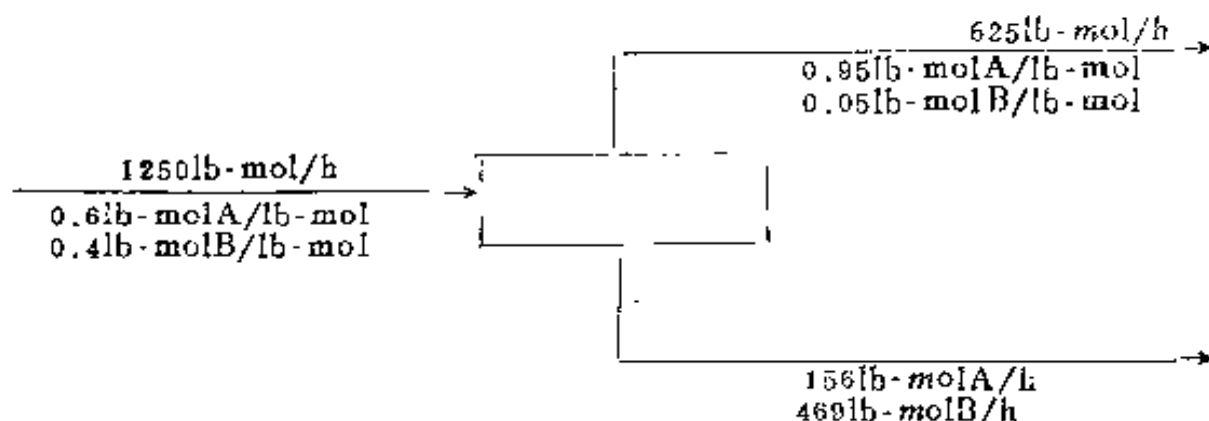
$$\begin{aligned} \text{进料: } & \frac{100 \text{ mol}}{\quad} \left| \frac{12.5 \text{ lb-mol/h}}{\text{mol}} \right. \\ & = 1250 \frac{\text{lb-mol}}{\text{h}} \text{ (规定条件)} \end{aligned}$$

顶部产物流股: $(50)(12.5) = 625 \text{ lb-mol/h}$

底部产物流股: $(12.5)(12.5) = 156 \text{ lb-mol A/h}$

$(37.5)(12.5) = 469 \text{ lb-mol B/h}$

在顶部产物流股中摩尔分率的单位可以从 mol/mol 改变成 lb-mol/lb-mol, 而其值不变。按比例放大的过程流程图如下所示。



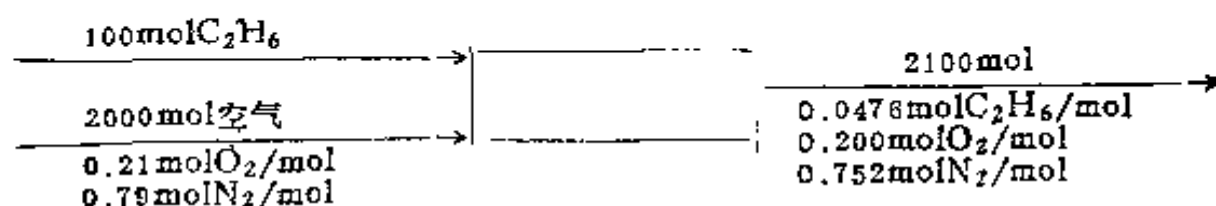
因为一个平衡过程总是能被换算，所以进行物料衡算时能以任何一套方便的流股数量或流速为基准，而所得的结果又可换算成所需要的大小。对过程进行衡算的第一步，是选择流股或流股组分的某个数量（质量或摩尔），或者质量流率、摩尔流率作为计算基准；然后确定所有未知变量，并使未知变量与基准一致。

如果流股数量或流率在题意中已给定，用这个量作为计算基准常常是最方便的；所有接着被计算的流股量就自动换算成与该过程相符合的值。如果一个流股数量或流率都不知道，就假设一个。在这种情况下，要选择一个具有已知组成的流股数量：如果质量分率已知，则选择总质量为基准，如果摩尔分率已知，则选择总摩尔数为基准。

思考题

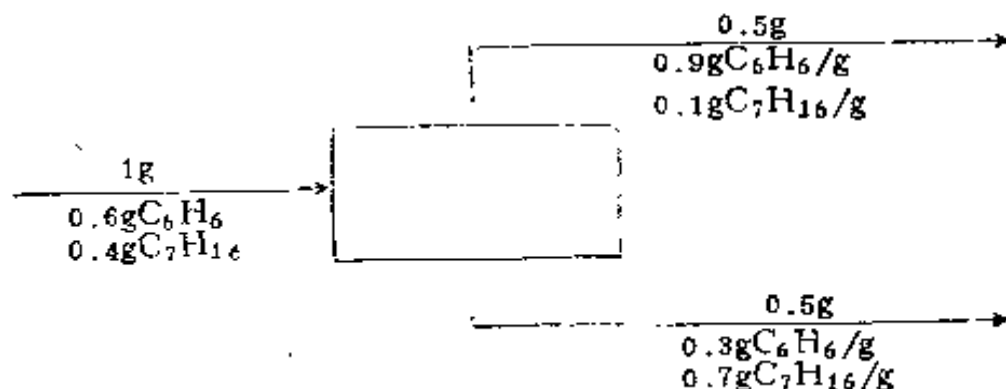
1. 何谓平衡过程？如何标绘流程图？什么是计算基准？
2. 利用指出的计算基准，对如下所示的过程进行衡算。直接换算，并对换算过程画出流程图。

(a) 把 C_2H_6 和空气混合。计算基准：100 mol C_2H_6 。



按比例放大为 1000 kmol C_2H_6 /h 的进料。

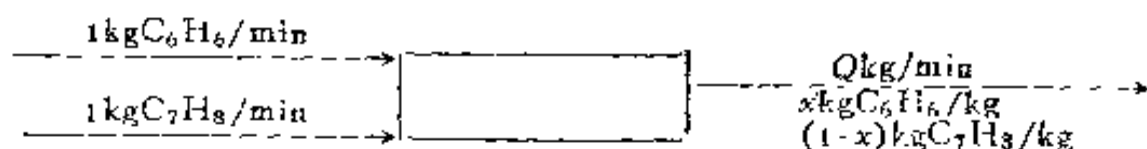
(b) 蒸馏苯-甲苯混合物。基准：1g 进料。



按顶部产物流股的流速为100lb_m/min进行比例放大。

5-3c 对过程进行衡算

假定3kg/min苯和1kg/min甲苯混合。画出过程流程图并标记符号如下，



与此过程相关的两个未知量即 Q 和 x ，因此需要两个式子来求解。

这种没有反应过程的物料衡算式都只有简单的形式，即输入=输出。能写出三个可能的衡算式，即总质量、苯和甲苯的衡算式，其中任何两个都可以作为求解 Q 和 x 的式子。

例如

总质量衡算：
$$3 \frac{\text{kg}}{\text{min}} + 1 \frac{\text{kg}}{\text{min}} = Q$$

$$Q = 4 \text{ kg/min}$$

苯衡算：
$$3 \frac{\text{kg C}_6\text{H}_6}{\text{min}} = \frac{Q \text{ kg}}{\text{min}} \left| \frac{x \text{ kg C}_6\text{H}_6}{\text{kg}} \right.$$

因为 $Q = 4 \text{ kg/min}$

$$x = 0.75 \text{ kg C}_6\text{H}_6/\text{kg}$$

这时必然会产生这样一个问题，就是用这种方法到底能在多大程度上行得通，例如，如果输入的流率一个也不知道，能写出另一个衡算(甲苯衡算)来解决问题吗？要考虑的另一点是选用哪一个衡算式有用处，以及衡算式选取的顺序。

在过程包括化学反应时，对这些问题的回答实际上并不

是一下子就很清楚的，我们暂不考虑这个问题。下列规则适用于无反应过程。

1. 对无反应体系编写的衡算式，所导出的独立方程的最大数，等于输入和输出流股中化学物质的种数。

在所给例子中，两种物质即苯和甲苯，构成过程的输入和输出流股，能写出苯和甲苯的质量衡算式或摩尔衡算式以及总的质量衡算式或摩尔衡算式，但这三个方程中只有两个是独立的——写出第三个无济于事。（如果写出全部三个方程，致力于求解三个未知变量，可能通过复杂的代数运算，证明了 $1=1$ ，或两边相同的等式。）

2. 首先写出只含最少未知变量的衡算式。

在上例中，总质量衡算式只包括一个未知量 Q ，而苯和甲苯的衡算式中，每个衡算式都包括 Q 和 x 这两个未知量。先写总质量衡算式，再写苯衡算式，就能够先解出含有一个未知量的方程，再解出第二个方程（也只包含一个未知量了）。如果改取苯和甲苯的衡算式，则不得不要解各有两个未知量的联立方程，虽然会得到同样的答案，但要付出更大的努力。

例5-3-3 混合设备的衡算

氢氧化钠水溶液含20%NaOH(质量)。用纯水流股稀释20%溶液流股，希望得到8%NaOH溶液。

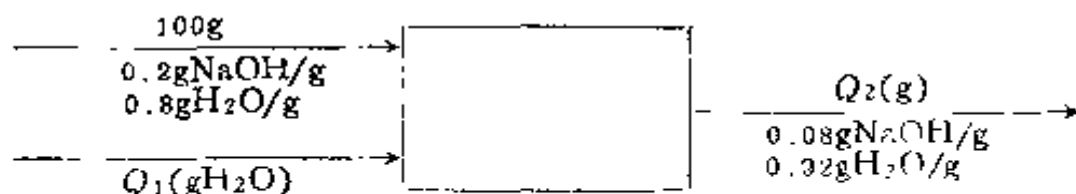
(a) 计算比值($\text{gH}_2\text{O}/\text{g进液}$)和($\text{g产物}/\text{g进液}$)的比值。

(b) 求20%溶液的输入速率和生成2310lb_m/min的8%溶液所需稀释水的输入速率。

解 可以取2310lb_m产物/min为基准，但为了说明问题和运算的数字简洁起见，现选择另一个基准，再换算最后的结果。

(a) 基准：100g进液。画出流程图并标记符号，记住产物

流股的数量目前是未知的。



(因为已知流股数量的单位为克,为着方便,把所有未知数量都用克来标注。)

有两个未知量,即 Q_1 和 Q_2 ,由于在输入和输出流股中有两种物料即NaOH和 H_2O ,可以写出两个衡算式来求解。总质量衡算式和水衡算式各包括两个未知量,而NaOH衡算式只包括一个未知量。

$$\begin{aligned} \text{NaOH衡算:} \quad & (g\text{NaOH})_{\text{入}} = (g\text{NaOH})_{\text{出}} \\ & (0.2)(100g) = 0.08Q_2 \\ & Q_2 = 250g \end{aligned}$$

在流程图上写上所求得的变量值,就象它们是已知的,以便于今后计算,这是一种很好的做法。这里,250将写在图上 Q_2 的位置处。

$$\begin{aligned} \text{总质量衡算:} \quad & 100g + Q_1 = Q_2 \\ & Q_2 = 150gH_2O \end{aligned}$$

现在可以计算所求的比值

$$\begin{array}{lll} \frac{Q_1(gH_2O)}{100g\text{进液}} & \xrightarrow{Q_1=150} & 1.5 \frac{gH_2O}{g\text{进液}} \\ \frac{Q_2(g\text{产物})}{100g\text{进液}} & \xrightarrow{Q_2=250} & 2.5 \frac{g\text{产物}}{g\text{进液}} \end{array}$$

(b) 让产物流股的真实流率除以在假设基准上所求得的速率,就得到了换算因子。

$$\frac{2310 \text{ lb}_m \text{ 产物} / \text{min}}{250 \text{ g 产物}} = 9.24 \frac{\text{lb}_m / \text{min}}{\text{g}}$$

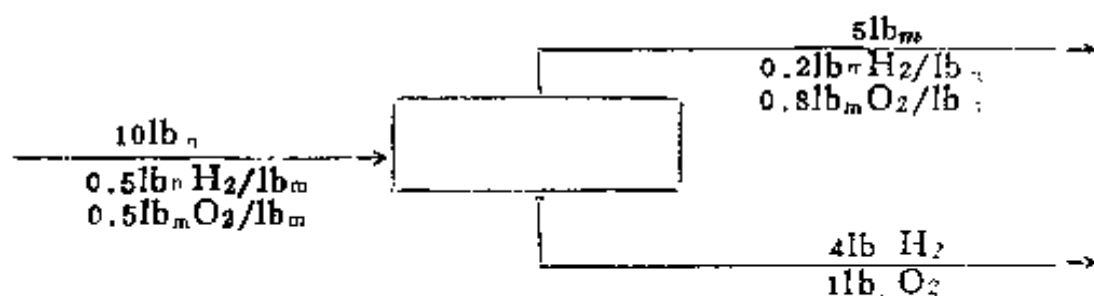
进液流率: $\frac{100 \text{ g} | 9.24 \text{ lb}_m / \text{min}}{\text{g}} = 924 \frac{\text{lb}_m \text{ H}_2\text{O}}{\text{min}}$

稀释水流率, $\frac{150 \text{ g} | 9.24 \text{ lb}_m / \text{min}}{\text{g}} = 1386 \frac{\text{lb}_m \text{ H}_2\text{O}}{\text{min}}$

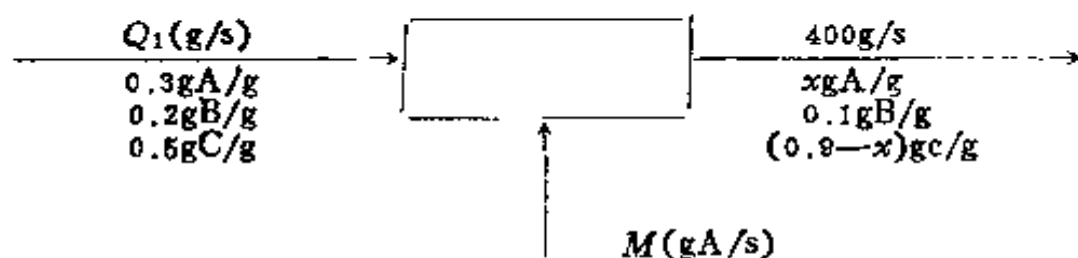
检验: $(924 + 1386) \text{ lb}_m / \text{min} = 2310 \text{ lb}_m / \text{min}$

思考题

1. 写出三个衡算式来证明下列流程图画出的是平衡过程。



2. 指出求解下列过程中未知流股变量时要书写的衡算式和书写顺序。



5-3d 物料衡算步骤概述

现将前面几节中所介绍的方法和另外提出的几个步骤总结如下。再一次强调这不是用于求解物料衡算题的唯一可

能方法;课程教师可以提出另一种办法,取得经验以后,也可以拟定出自己的方法。重要的是能够习惯于所采用的系统步骤,这样每当遇到新问题就不会难以下手了。

对过程进行描述,给出几个过程变量的值和要确定量的一览表。

1.画出流程图,填上所有已知变量值。

2.把某一过程流股的数量或流率选为计算基准。如果有这样一个量,最方便的是利用它作为计算基准;后来所有被求的量都将换算无误。如果已知几个数量或流率,总是利用它们作为基准。如果没有规定数量或流率,将已知组成的流股假设一个数量,并在流程图上写出假设量。

3.在图上标出未知流股变量的符号,尤其是流股组分的质量流率或摩尔流率以及质量分率或摩尔分率。试着把已标记过的未知量之间的关系建立起来。

4.利用表列密度(3-2节)或气体定律(第六章)把已知流股体积或体积流率换算成质量或摩尔量。

5.如果已知某流股的混合质量和摩尔单位(例如总质量流速和组分摩尔分率或相反),利用3-3b节的方法把所有的量换算成一种基准或其它基准。

6.如果在题述中给出一些在标记流程图符号时没有用到的资料,把它转换成带有第三步所说的变量的方程。

7.写出物料衡算式。如果没有反应发生,并有 N 种物质存在,至多可以写出 N 个衡算式,或者是对每种物质,或者是总质量或总摩尔以及除了一种物质以外的其余物质。写衡算式的顺序是,包含最少未知量的那些衡算式首先写出。这时应有象未知量那么多的式子;如果不是,或者是问题没有很好地被确定,或者是变量之间的关系被遗忘了。

8. 解第六和第七步导出的式子, 当求得一个未知量的值时, 立即在流程图上写上, 然后将此值代入任何一个出现该未知量的式子中。

9. 如果在题述中给出了流通股量或流率 Q_2 , 另一个值 Q_1 或者取作基准或者从该流股求算。通过比值 Q_2/Q_1 换算平衡过程, 得到最后结果。

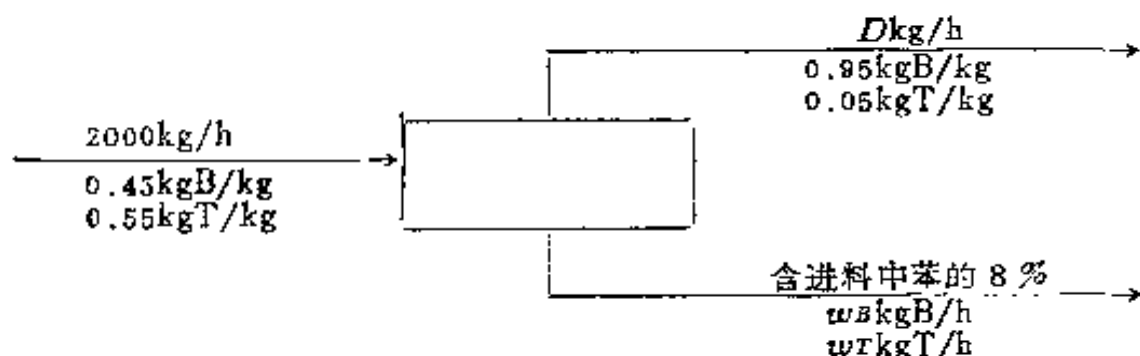
用下面例子说明上述步骤。

例5-3-2 蒸馏塔的物质衡算

含45%苯(B)和55%甲苯(T)(质量)的混合物加入蒸馏塔。生成95wt%B的塔顶馏出物, 入塔苯的8%留在塔底物料中。进行速率是2000kg/h。求塔顶馏出物流率及苯和甲苯在塔底物料中的质量流速。

解 基准: 题给的进料速率。

已标写的流程图如下:



图中有三个未知量, 即 D , w_B 和 w_T , 因此需要三个式子。但只能写出两个物料衡算式, 因为过程只包括两种物质; 所以第三个式子必须来自附加资料(明确地说, 是塔底物料中苯的相对数量)。这个关系就是:

塔底物料中的 $B = 0.8$ (进料中的 B)

$$w_B(\text{kgB/h}) = 0.08[(0.45)(2000)\text{kgB/h}]$$

$$w_B = 72\text{kgB/h (在图上 } w_B \text{ 处写上 72)}$$

甲苯和总质量的衡算式各包括两个未知量 D 和 w_I ，但苯衡算式只包括一个 D 。

$$\text{苯衡算} \quad (0.45)(2000) \frac{\text{kgB}}{\text{h}} = (0.95D + w_B)$$

$$\text{代入 } w_B = 72 \text{ kgB/h}$$

$$D = 872 \text{ kg/h} \quad (\text{写在图上})$$

总质量衡算(甲苯衡算同样能用到)

$$2000 \frac{\text{kg}}{\text{h}} = (D + w_B + w_T) \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$\text{因 } D = 872 \text{ kg/h}, w_B = 72 \text{ kg/h}$$

$$w_T = 1056 \text{ kgT/h}$$

如果愿意的话，现在很容易计算塔底物料流的总流率和该物料中苯和甲苯的质量分率。(它们是多少?)

5-4 多设备过程的衡算

在前面章节中，关于在“稳态下苯进入体系的速率等于它离开的速率”这类陈述中，较少涉及到“体系”。现在要考虑“体系”的含义是什么，尤其是包括由几个设备组成的过程时。

概括地说，体系定义为从过程挑选出供考察的那个部分：它可以是整个过程，可以是某些过程设备的联合体，可以是单个设备，也可以是两个或更多个过程流股汇合起来的一个点，或者一个流股分流开来的点。确定要做衡算的那个体系的简单方法是，在流程图上围绕那部分过程画一框线，把穿过这个假想边界的所有流股作为输入和输出。

具有两个设备的过程流程图如图5-4-1所示。图中所示

对过程各部分所作的五条边界确定了可作衡算的体系。边界A包括整个过程；由这条边界所确定的体系把所有进入过程的物料取作输入，把所有产物流股取作输出。边界B包括一个进料流股混合点，边界C包括第一个过程设备，边界D包括一个流股分流点，边界E包括第二个设备。对体系A整个过程所作的衡算称为全衡算。

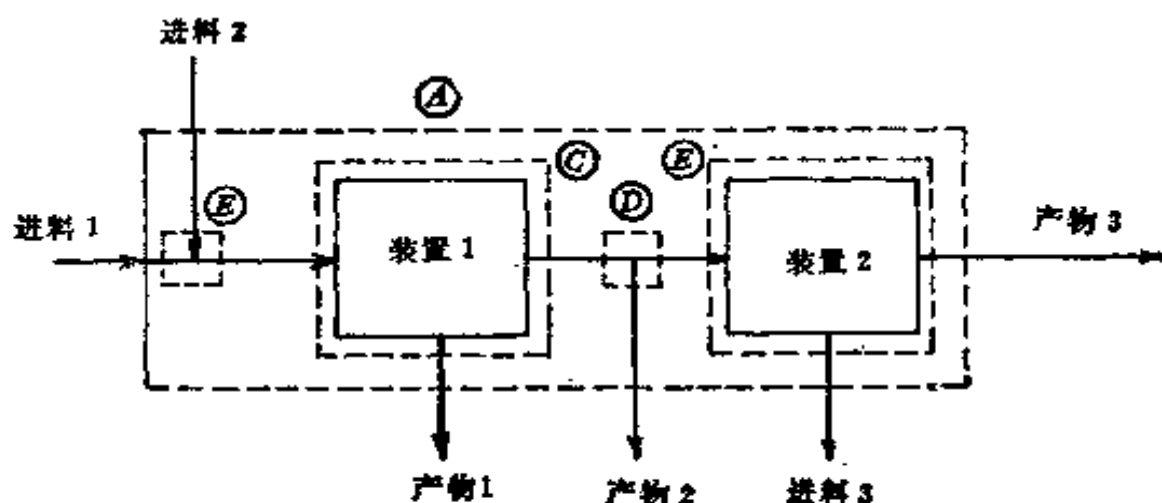


图5-4-1 具有两个设备的过程的流程图

虚线表示能写出衡算式的体系的边界

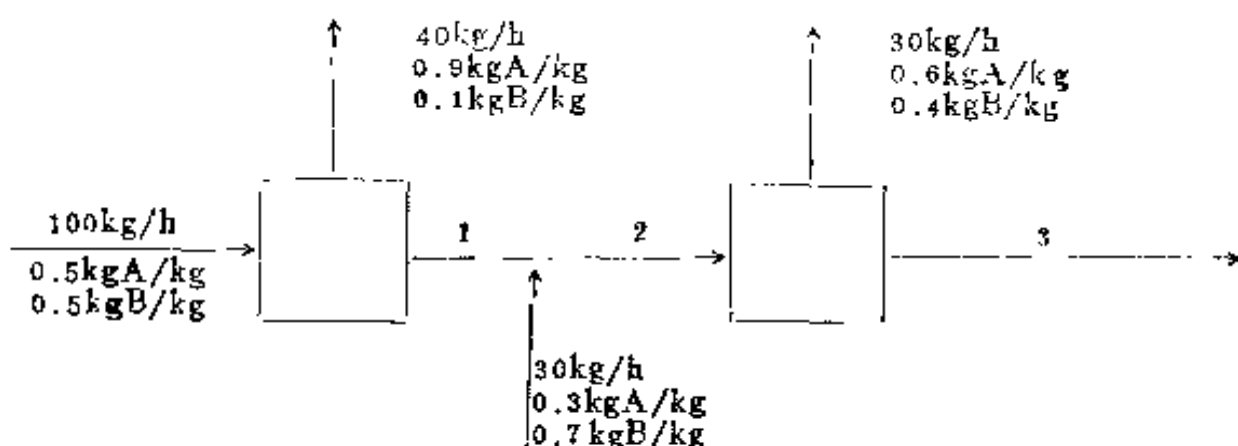
求解物料衡算题的步骤基本上如5-3节中所述。无论是单个设备过程还是多设备过程都可应用。对于多设备过程来说，可以对过程进行分解，对几个分体系写出衡算式，以便得到足够的式子来求算全部未知流股变量。一般来说，首先作全衡算来求未知过程进料和产物流股变量是合适的；然后，可以用对各种过程分体系所作的衡算来求内部流股变量。

在选择作衡算的分体系时，与所画边界线相交的流股中，所含的未知变量应尽可能少，这能简化计算。

例5-4-1 两个设备的蒸馏过程

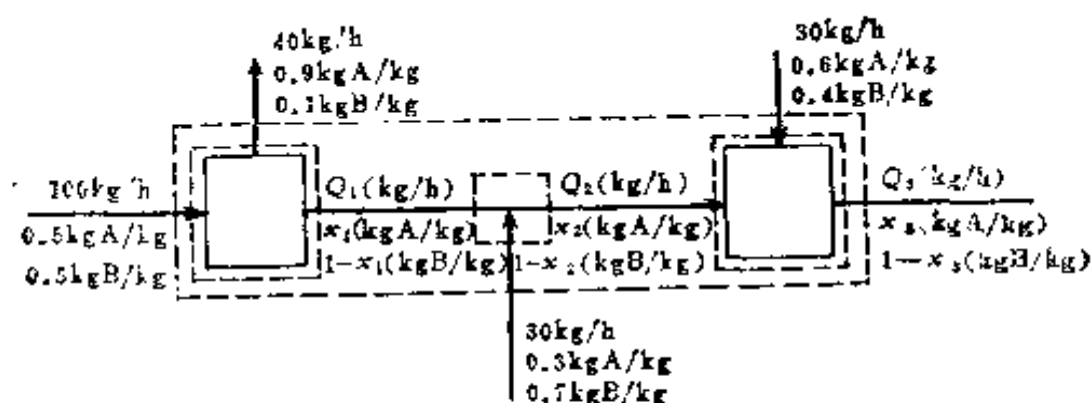
具有两个设备的连续稳态蒸馏过程，已标符号的流程

图如下所示。每个流股含有两种组分，是具有不同的比例的A和B。对未知的流率和(或)组成的三个流股，标记上符号1、



2、3。计算流股1、2和3的未知流率和组成。

解 可以作衡算的体系示于下述流程图。



外层边界线包括全过程，并把所有进出过程的流股取作输入和输出流股。两条内部边界线围绕着单个过程设备，第三条则包含着流股汇合点。

基准：题给流率

在进出全过程的流股中，有两个未知量 Q_3 和 x_3 ，因为在这些流股(A和B)中有两个独立组分，可以写出两个衡算式。

全质量衡算：
$$(100 + 30) \frac{\text{kg}}{\text{h}} = (40 + 30) \frac{\text{kg}}{\text{h}} + Q_3$$

$$Q_3 = 60 \text{ kg/h}$$

A的全衡算:

$$\begin{aligned} & (0.5)(100) + (0.3)(30) \\ &= (0.9)(40) + (0.6)(30) + (60)(x_3) \\ & x_3 = 0.0833 \text{ kg A/kg} \end{aligned}$$

为了求出相连流股的流速和组成, 必须写出边界线与该流股相连的那个分体系的衡算式。在流程图上示出三条这样的边界线, 中间的一条(包含着流股汇合点的)并不适用, 因为它的输入和输出流股包含四个未知量(Q_1, x_1, Q_2, x_2), 而围绕着过程设备的边界线各与含两个未知量的流股相交。

选择围绕设备1的边界线用于下面的衡算。在与该边界线相交的流股中有两个未知量 Q_1 和 x_1 , 因此最多可以写出两个衡算式。

设备1的总质量衡算:

$$100 \text{ kg/h} = 40 \frac{\text{kg}}{\text{h}} + Q_1$$

$$Q_1 = 60 \text{ kg/h}$$

设备1中A的衡算:

$$\begin{aligned} & (0.5)(100) = (0.9)(40) + 60x_1 \\ & x_1 = 0.233 \text{ kg A/kg} \end{aligned}$$

为了求出 Q_2 和 x_2 , 可以写出流股混合点的衡算式, 或者写出设备2的衡算式。今选择第一个方案。

混合点的质量衡算:

$$Q_1 + 30 = Q_2 \text{ (各项均为 kg/h)}$$

代入 $Q_1 = 60 \text{ kg/h}$

$$Q_2 = 90 \text{ kg/h}$$

混合点A的衡算

$$Q_1 x_1 + (0.3)(30) = Q_2 x_2 \text{ (各项均为kg A/h)}$$

代入 $Q_1 = 60 \text{ kg/h}$, $x_1 = 0.233 \text{ kg A/h}$, $Q_2 = 90 \text{ kg/h}$

$$x_2 = 0.2553 \text{ kg A/h}$$

5-5 循环和旁路

在连续反应器中，化学反应 $A \rightarrow B$ 能进行完全是极少的，不管一开始有多少 A ，也不管反应混合物在反应器中停留多长时间，在产物中常能发现一些 A 。

遗憾的是，必须支付输入过程的全部反应物，而不只是参加反应的数量的费用，因此随产物而排出的 A 造成浪费。然而，假定能够找到一种从产物流股中分离出大部分乃至全部未消耗反应物的方法，就能出售所得的比较纯的产物并把未消耗的反应物回到反应器中循环使用。当然，必须支付分离和循环设备的费用，但是由于只需购买较少的新鲜反应物，以及能以高价出售纯净产物而能得到补偿。

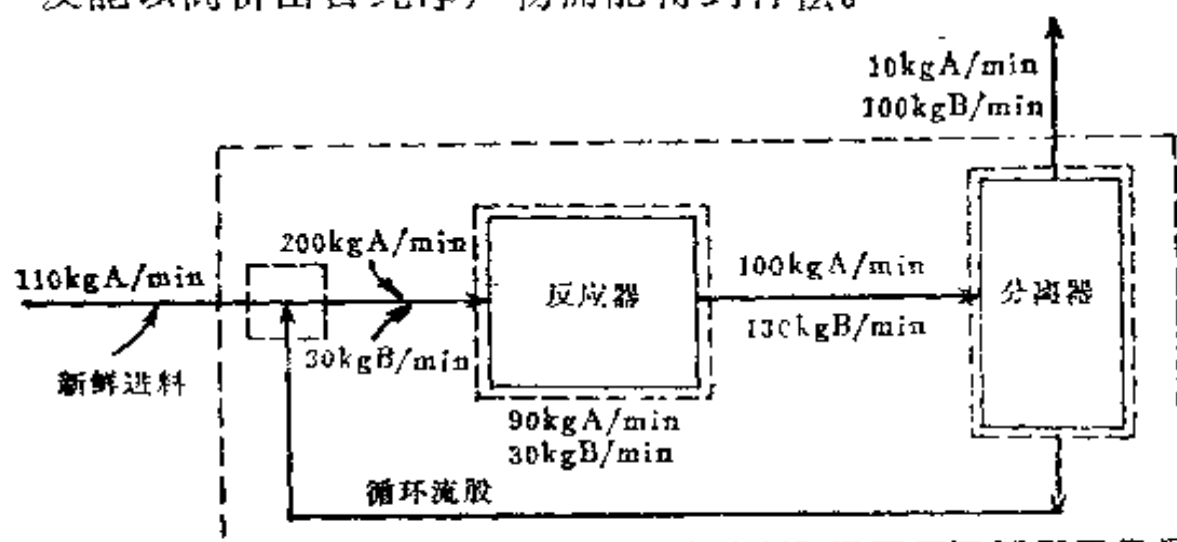


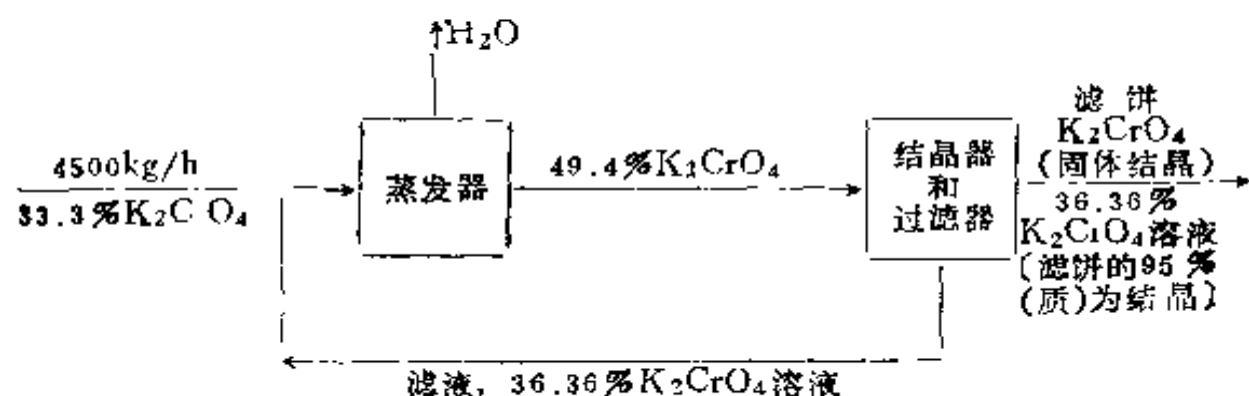
图5-5-1 带有分离器和未消耗反应物循环的反应器流程图

包括反应，产物分离和循环的标有符号的化学过程流程图如图5-5-1所示。注意进入过程的新鲜料和进入反应器的物料之间的区别，后者是新鲜进料和循环物料之和。如果图5-5-1所示的某些流股变量是未知的，通过写出全过程和反应器、分离器以及混合点的衡算式就能够求出其未知值。

下例叙述了包括循环在内的非反应过程的物料衡算。

例5-5-1 蒸发结晶过程

从铬酸钾(K_2CrO_4)水溶液中回收其结晶的过程流程图如下所示。

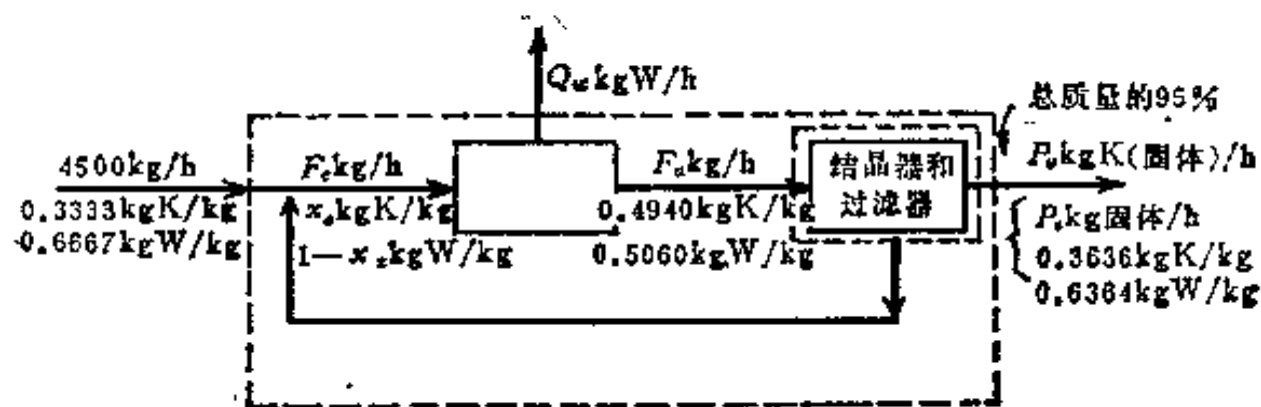


每小时4500千克含 $\frac{1}{3}$ K_2CrO_4 (质量) 的溶液加入到含36.36% K_2CrO_4 的循环流股中，混合流股输入到蒸发器中。离开蒸发器的浓缩流股含49.4% K_2CrO_4 ；这流股再进入结晶器进行冷却， K_2CrO_4 晶体从溶液中生成，然后过滤，滤饼由 K_2CrO_4 晶体和含36.36% K_2CrO_4 (质量) 的溶液组成；晶体占滤饼总质量的95%。通过过滤器的含36.36% K_2CrO_4 的溶液做为循环流股。

计算从蒸发器中除去的水量，结晶 K_2CrO_4 的生成速率，比值(kg循环)/(kg补充进料)，以及设计蒸发器和结晶器时所用的进料速率。

解 应仔细地对这类问题画出流程图并标上符号，又要避免标上无穷无尽的数据和过程变量之间的关系式。

基准：4500kg/h新鲜进料。设K表示 K_2CrO_4 ，W表示水。



首先写出所有给定的流股变量之间的关系式，作为带有标记符号的未知量的式子。在本题中唯一的是滤饼中固体结晶质量和溶液质量之间的关系。

$$\underbrace{P_s}_{\text{溶液质量}} (\text{kg/h}) = 0.05 \underbrace{(P_c + P_s)}_{\text{总质量}} (\text{kg/h})$$

$$P_s = 0.05263 P_c \quad (1)$$

现在写出物料衡算式，由全过程衡算开始。K的总衡算：

$$(0.3333)(4500) \text{ kg K/h} = (P_c + 0.3636 P_s) \text{ kg K/h}$$

代入 $P_s = 0.05263 P_c$

$$P_c = \frac{1500}{1 + (0.01914)} = 1472 \frac{\text{kg 晶体}}{\text{h}}$$

由式(1)

$$P_s = (0.05263)(1472) = 77.5 \text{ kg/h}$$

全体系总质量衡算：

$$4500 \text{ kg/h} = (Q_w + P_c + P_s) (\text{kg/h})$$

代入 $P_c = 1472 \text{ kg/h}$, $P_s = 77.5 \text{ kg/h}$

$$Q_w = 2950.5 \text{ kg/h}$$

对全衡算已经做了能做的一切事(两种组分说明不会超过两个独立衡算式)。其次在能挑选的分体系中,新鲜进料和循环流股在混合点混合包括三个未知量(R , F_c 和 x_c),蒸发器也包括三个未知量(F_c , x_c 和 F_e),但是结晶-过滤器只包括两个—— F_c 和 R 。所以,选择这个分体系进行下一组衡算。

结晶器的质量衡算:

$$F_c (\text{kg/h}) = (R + P_c + P_s) (\text{kg/h})$$

把 $P_c = 1472 \text{ kg/h}$, $P_s = 77.5 \text{ kg/h}$ 代入

$$F_c = R + 1549.9 \quad (2)$$

结晶器的水衡算:

$$0.506 F_c (\text{kg W/h}) = (0.6364 P_s + 0.6364 R) (\text{kg W/h})$$

已知 $P_s = 77.5 \text{ kg/h}$

$$F_c = 97.35 + 1.258 R \quad (3)$$

联解式(2)和(3)得

$$F_c = 7177.9 \text{ kg/h}, R = 5628.4 \text{ kg/h}$$

因此

$$\begin{aligned} \frac{R (\text{kg 循环/h})}{4500 (\text{kg 补充进料/h})} &= \frac{5628.4}{4500} \\ &= 1.250 \frac{\text{kg 循环}}{\text{kg 补充进料}} \end{aligned}$$

最后,通过写出流股混合点或蒸发器任意一个的质量衡算式能够求出去蒸发器的进料。前面的衡算式是

$$(4500 + R) (\text{kg/h}) = F_c (\text{kg/h})$$

因为 $R = 5628.4 \text{ kg/h}$

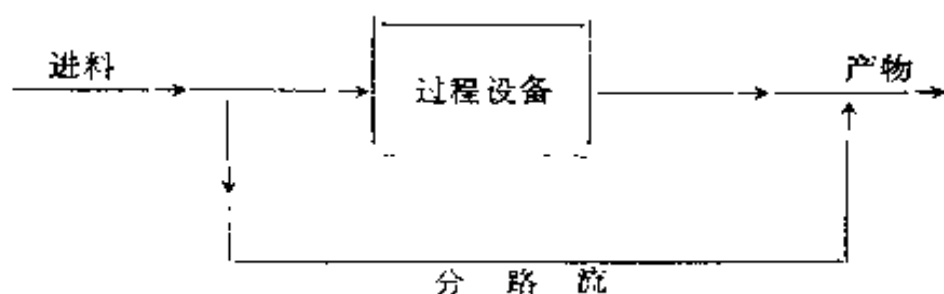
$$F_c = 10128.4 \text{ kg/h}$$

检验: 从蒸发器的质量衡算式得

$$F_c = Q_w + F_c$$

$$10128.4 = 2950.5 + 7177.9$$

旁路有几个特征与循环相同，去过程设备的部分进料绕道和设备的输出流股合为一体(利用旁路的一例过程见本章末习题40)。改变进料的旁路分率，就能改变产物的组成和性质。



旁路和循环的计算可用同一方法进行：画出流程图并标上符号，全衡算和围绕着过程设备的衡算，过程设备后面的流股混合点的衡算均可用来求出未知变量。

5-6 反应体系的衡算

当过程中存在化学反应，会给前面所讲的物料衡算步骤带来几种复杂情况。反应的化学计量式对输入和输出流股的反应物和产物的相对数量会加以约束(例如，对 $A \rightarrow B$ ，就不可能由1mol纯A开始而以2molB终止)。此外，反应物质的物料衡算式并不是象输入=输出那样简单的形式，而必须包括生成项和消耗项。

本节要复习反应术语，概述进行反应体系物料衡算的步骤。

5-6a 化学计量

化学计量是化学物质彼此化合所需的比例关系。化学反应的化学计量式是表示参加反应的反应物和产物相对的分子或摩尔数。例如，化学计量式

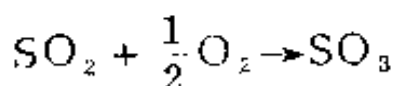


指示2分子(mol, lb-mol) SO_2 和1分子(mol, lb-mol) O_2 反应生成2分子(mol, lb-mol) SO_3 。每种物质分子式前面的数目是反应组分的化学计量系数。

正确的化学计量式必须是平衡的，这就是说，每种原子的原子数在式子的两边必须相同，因为在化学反应中原子不会增加也不会减少。例如方程



是不正确的，因为它指出进入反应的每四个原子氧只生成三个原子氧(O)，净少一个原子，而



和 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$

是平衡的。

参加反应的两种分子的化学计量比是它们在平衡的反应方程中的化学计量系数之比。

这个比值能用作换算因子来计算被消耗(或生成)部分的反应物(或产物)的数量，给出参加反应的另一种反应物或产物的数量。对反应



能写出化学计量比

$$\frac{\text{生或} 2\text{mol SO}_3}{\text{反应} 1\text{mol O}_2}, \quad \frac{\text{反应} 2\text{lb-mol SO}_2}{\text{生成} 2\text{lb-mol SO}_3}$$

等等。例如,如果已知生成了 1600kg/h SO_3 ,就能计算所需氧量为

$$\frac{\text{生成 } 1600\text{kg SO}_3}{\text{h}} \left| \frac{1\text{kgmol SO}_3}{80\text{kg}} \right| \frac{\text{反应 } 1\text{kmol O}_2}{\text{生成 } 2\text{kmol SO}_3} \\ = 10 \frac{\text{kmol O}_2}{\text{h}}$$

在进行这种换算时,把“反应”和“生成”名词包括在内是一种很好的做法;简单地写上 $1\text{mol O}_2/2\text{mol SO}_3$ 会被认作是指 2mol SO_3 含有 1mol O_2 ,这是不真实的。

思考题

考虑反应 $\text{C}_4\text{H}_8 + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

1. 此化学计量式是否平衡?
2. CO_2 的化学计量系数是多少?
3. H_2O 对 O_2 的化学计量比是多少?(包括单位)
4. 多少 lb-mol O_2 反应会生成 400lb-mol CO_2 ? (利用因次式)
5. $100\text{mol/min C}_4\text{H}_8$ 加入反应器,50%反应完。水生成速率是多大?

5-6b 有限反应物和过量反应物, 转化率

如果比值 $(\text{mol A 量})/(\text{mol B 量})$ 等于平衡反应方程中的化学计量比,则两种反应物A和B存在化学计量比例关系。对以化学计量比出现的反应



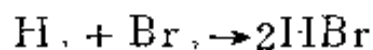
中的反应物来说,在反应器的进料中,对每摩尔 O_2 ,必然有 2

摩尔 SO_2 (这样 $n_{\text{SO}_2}/n_{\text{O}_2} = 2/1$)。

如果把反应物以化学计量比加入化学反应器, 并且反应进行完全, 所有的反应物都消耗完了。例如, 在 $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ 反应中, 如果最初有 200mol SO_2 和 100mol O_2 , SO_2 和 O_2 将在同一时刻消失。由此可见, 如果开始有 100mol O_2 和少于 200mol SO_2 (即如果 SO_2 是以小于化学计量比而存在), 则 SO_2 将比 O_2 先消耗完, 而如果最初 SO_2 超过 200mol , 则 O_2 先消耗完。

反应结束时首先消耗完的反应物叫做有限反应物, 另一种反应物则叫做过量反应物。如果一种反应物是以小于化学计量比存在的话, 它就是有限反应物。如果所有的反应物都以化学计量比存在, 则没有一种反应物是有限的 (或它们都是, 取决于如何选择观察标准)。

假定有 n 摩尔过量反应物, 其中 n_s 摩尔相当于化学计量比 (这样 n 必须大于 n_s)。这种反应物的过量分率定义为 $(n - n_s)/n_s$, 过量百分数则100倍于过量分率。例如, 考虑反应



假定有 $25\text{mol H}_2/\text{h}$ 和 $20\text{mol Br}_2/\text{h}$ 输入到反应器。显然, Br_2 是有限反应物, 如果以化学计量比衡量, n_{Br_2} 应是 20mol/h 。所以 H_2 的过量分率是

$$\frac{25 - 20}{20} = 0.25$$

就是说 H_2 过量25%。

化学反应不是在瞬间发生, 实际上往往是进行得很缓慢的。在这种情况下, 设计能使有限反应物完全转换的反应器是不现实的; 反之, 在反应器流出物中还会出现一些反应物, 通常由分离过程除去产物中的未转化的反应物。分离出来的

反应物再回到反应器进口进行循环。

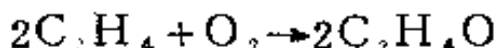
反应物的转化率是

$$f = \frac{\text{已反应的摩尔}}{\text{进料摩尔}} \quad (5-6-1)$$

因此未反应的分率为 $1-f$ 。如果加入 100mol 反应物并有 90mol 参加反应,转化率是 0.9 (转化百分数是 90%),未反应的分率是 0.1 。如果加入 20mol/min 反应物,转化百分数是 80% ,则反应了 $(20)(0.8) = 16\text{mol/min}$,剩余的 $(20)(0.2) = 4\text{mol/min}$ 没有反应。

思考题

乙烯氧化为乙烯氧化物的反应按下式进行

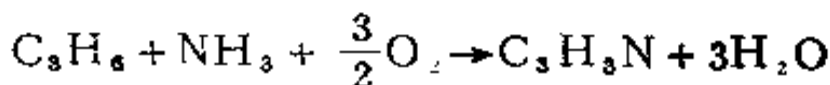


进料含 100kmol 乙烯和 100kmol 氧。

- 1.哪一种反应物是有限物?
- 2.过量反应物的过量百分数是多少?
- 3.如果反应进行完全,将剩下多少过量反应物,生成多少 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$?
- 4.如果反应进行到有限反应物的转化率为 50% ,最终每种反应物和产物各有多少?
- 5.如果反应进行到剩余 60kmol O_2 , C_2H_4 和 O_2 的转化率是多少?

例5-6-1 有限反应物的确定

丙烯腈由丙烯、氨和氧反应生成。

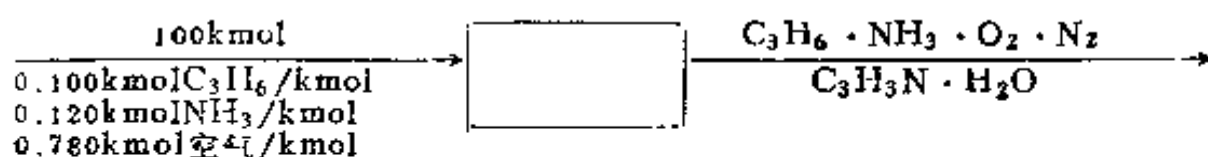


进料含10mol%丙烯, 12%氨和78%空气。

(a) 哪一种反应物是有限物? 其它各种反应物的过量百分数是多少?

(b) 计算当30%有限反应物转化时, 加入每kmolNH₃生成的C₃H₃N的kmol数。

解 基准: 100kmol进料



反应器的进料含有

$$n_{C_3H_6} = 10 \text{ kmol}, n_{NH_3} = 12 \text{ kmol}$$

$$n_{O_2} = \frac{78 \text{ kmol 空气}}{1} \left| \frac{0.21 \text{ kmol } O_2}{\text{kmol 空气}} \right| = 16.4 \text{ kmol}$$

$$(a) (NH_3/C_3H_6)_{\text{进}} = 12/10 = 1.2,$$

$$(NH_3/C_3H_6)_{\text{计量}} = 1/1 = 1.$$

因为氨相对于丙烯是以大于化学计量比的数量加入的, 它不可能是有限反应物。 $(O_2/C_3H_6)_{\text{进}} = 16.4/10 = 1.64$;
 $(O_2/C_3H_6)_{\text{计量}} = (3/2)/1 = 1.5$ 。同理, O₂必定是以超过C₃H₆的量而存在的。因此, C₃H₆是有限反应物。

为了求出氨和氧的过量百分数, 必须首先求出这些反应物对应于进料(10kmol)中丙烯量的化学计量数量。

$$(n_{NH_3})_{\text{计量}} = \frac{10 \text{ kmol } C_3H_6}{1} \left| \frac{1 \text{ kmol } NH_3}{1 \text{ kmol } C_3H_6} \right| = 10 \text{ kmol } NH_3$$

$$(n_{O_2})_{\text{计量}} = \frac{10 \text{ kmol } C_3H_6}{1} \left| \frac{1.5 \text{ kmol } O_2}{1 \text{ kmol } C_3H_6} \right| = 15 \text{ kmol } O_2$$

$$(\% \text{ 过量})_{NH_3} = \frac{(n_{NH_3})_{\text{进}} - (n_{NH_3})_{\text{计量}}}{(n_{NH_3})_{\text{计量}}} \times 100\%$$

$$= (12 - 10) / 10 \times 100\% = 20\% \text{ 过量 } \text{NH}_3$$

$$(\% \text{ 过量})_{\text{O}_2} = (16.4 - 15) / 15 \times 100\% = 9.33\% \text{ 过量 } \text{O}_2$$

(b) 如果 C_3H_6 的转化率是 30%，则已反应量是

$$\frac{10 \text{ kmol } \text{C}_3\text{H}_6 \text{ 进入} | 0.3 \text{ kmol 反应}}{\text{kmol 进入}}$$

$$= 3 \text{ kmol } \text{C}_3\text{H}_6 \text{ 已反应量}$$

丙烯腈的生成量是

$$\frac{3 \text{ kmol } \text{C}_3\text{H}_6 \text{ 反应}}{|} \frac{1 \text{ kmol } \text{C}_3\text{H}_3\text{N 生成}}{1 \text{ kmol } \text{C}_3\text{H}_6 \text{ 反应}}$$

$$= 3 \text{ kmol } \text{C}_3\text{H}_3\text{N}$$

$$\frac{3 \text{ kmol } \text{C}_3\text{H}_3\text{N 生成}}{12 \text{ kmol } \text{NH}_3 \text{ 进入}} = 0.25 \frac{\text{kmol } \text{C}_3\text{H}_3\text{N 生成}}{\text{kmol } \text{NH}_3 \text{ 进入}}$$

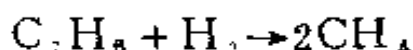
5-6c 复合反应，产率和选择性

在大多数化学过程中，反应物是和单一反应中生成的所需产物共存的，但是，反应物常常能以不止一种方式混合，产物一经生成，它本身又可以反应得到某些不需要的物质。这些副反应会导致经济上的损失；对一定量的原料只能得到较少的产物，有时为了达到规定的产量，不得不向反应器中加入大量的原料。

例如，乙烷脱氢能生成乙烯：



生成一些氢以后，它和乙烷反应生成甲烷，



而且，乙烯也能和乙烷反应生成丙烯和甲烷：



因为过程的目的是生成乙烯，所以只有第一个反应才能满足

此要求；第二个反应消耗反应物而不生成需要的产物；而第三个反应既消耗反应物，又消耗所需的产物。设计反应器和确定该反应器操作状态的工程师，不仅需考虑如何提高所需产物的产量(C_2H_4)，还需考虑如何降低副产物(CH_4 ， C_3H_6)的产量。

产率和选择性这两个名词，是用来描述正反应对副反应所占优势的程度。

$$\text{产率(以进料为基准)} = \frac{\text{生成所需产物的摩尔}}{\text{加入有限反应物的摩尔}} \quad (5-6-2)$$

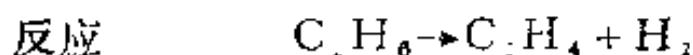
$$\begin{aligned} \text{产率(以反应物消耗量为基准)} \\ = \frac{\text{生成所需产物的摩尔}}{\text{消耗有限反应物的摩尔}} \end{aligned} \quad (5-6-3)$$

$$\text{选择性} = \frac{\text{生成所需产物的摩尔}}{\text{生成不需要产物的摩尔}} \quad (5-6-4)$$

产率和选择性的数值大，意味着对于正反应来说，副反应已成功地受到抑制。

例5-6-2 脱氢反应器的产率和选择性

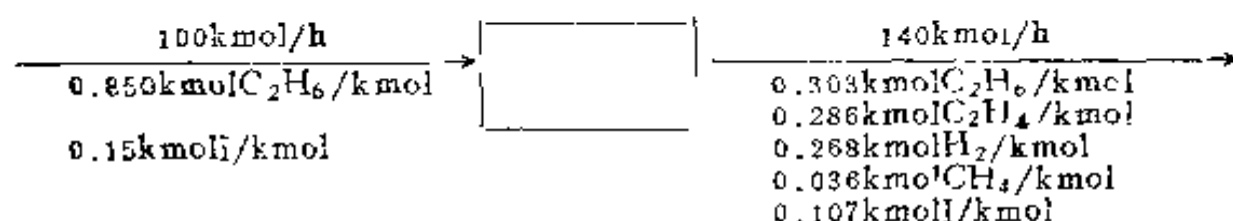
摩 尔 百 分 比		
进 料		产 物
C_2H_6	85.0%	C_2H_6 30.3%
惰 性 气	$\frac{15.0\%}{100.0\%}$	C_2H_4 28.6%
		H_2 26.8%
		CH_4 3.6%
		惰 性 气 $\frac{10.7\%}{100.0\%}$



此反应在稳态下于连续反应器中进行。进料流股的摩尔流率是 100 kmol/h ，产物流股为 140 kmol/h 。这些气体的组成如上表所示。

计算乙烷的转化率，以进料为基准和以反应物消耗为基准的产率，相对于甲烷的乙烯选择性。

解 基准：已知流率



令下标 f 和 p 分别表示进料和产物，并令 q_i 表示 i 组分的摩尔流率。

$$(q_{\text{C}_2\text{H}_6})_f = 85.0 \text{ kmol C}_2\text{H}_6 / \text{h}$$

$$\begin{aligned} (q_{\text{C}_2\text{H}_6})_p &= \frac{140 \text{ kmol}}{\text{h}} \times \frac{0.303 \text{ kmol C}_2\text{H}_6}{\text{kmol}} \\ &= 42.4 \text{ kmol C}_2\text{H}_6 / \text{h} \end{aligned}$$

乙烷衡算： 输入 - 输出 = 消耗

$$85.0 - 42.4 = 42.6 \frac{\text{kmol C}_2\text{H}_6}{\text{h}} \text{ 消耗}$$

转化率：

$$\frac{42.6 \text{ kmol C}_2\text{H}_6 \text{ 消耗/h}}{85.0 \text{ kmol C}_2\text{H}_6 \text{ 加入/h}} = 0.501 \text{ mol 消耗/mol 加入}$$

$$\begin{aligned} (q_{\text{C}_2\text{H}_4})_p &= \frac{140 \text{ kmol}}{\text{h}} \times \frac{0.286 \text{ kmol C}_2\text{H}_4}{\text{kmol}} \\ &= 40.0 \text{ kmol C}_2\text{H}_4 / \text{h} \end{aligned}$$

$$(q_{\text{CH}_4})_p = (140)(0.036) = 5.0 \text{ kmol CH}_4/\text{h}$$

因为在进料中没有乙烯或甲烷，这些量表示每小时乙烯和甲烷的生成量和输出量。（衡算式：输出 = 生成）

$$\begin{aligned} \text{以进料为基准的产率: } & \frac{40.0 \text{ kmol C}_2\text{H}_4 \text{ 生成/h}}{85.0 \text{ kmol C}_2\text{H}_6 \text{ 加入/h}} \\ &= 0.470 \frac{\text{mol C}_2\text{H}_4 \text{ 生成}}{\text{mol C}_2\text{H}_6 \text{ 加入}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{以消耗为基准的产率: } & \frac{40.0 \text{ kmol C}_2\text{H}_4 \text{ 生成/h}}{42.6 \text{ kmol C}_2\text{H}_6 \text{ 消耗/h}} \\ &= 0.939 \frac{\text{mol C}_2\text{H}_4 \text{ 生成}}{\text{mol C}_2\text{H}_6 \text{ 消耗}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{选择性: } & \frac{40.0 \text{ kmol C}_2\text{H}_4 \text{ 生成/h}}{5.0 \text{ kmol CH}_4 \text{ 生成/h}} \\ &= 8.0 \frac{\text{mol C}_2\text{H}_4 \text{ 生成}}{\text{mol CH}_4 \text{ 生成}} \end{aligned}$$

思考题

1. 考虑下面一对反应：



假定100mol A加入间歇反应器，最终产物含10mol A, 80mol B和10mol C。计算(a) A的转化率，(b)以进料为基准的B的产率，(c)以消耗为基准的B的产率，(d) B相对于C的选择性。

2. 假定 $A \rightarrow 2B$ 是正反应，并存在消耗A的副反应。如果副反应被完全抑制住，A的转化率是0.7，那末(a)以进料为基准的产率是多少？(b)以消耗为基准的产率是多少？(c) B相对于某副反应的任何一种产物的选择性是多少？

3. 导出能关联转化率、以进料为基准的产率、以反应物消耗为基准的产率的简单方程。(提示: 检查这些量的单位)

5-6d 各种原子和分子的衡算

图5-6-1表示稳态连续反应器中乙烷脱氢的流程图。反应是



把100mol乙烷加入反应器。分析产物流股中的氢, 取得 H_2 的摩尔流率是40mol/min。

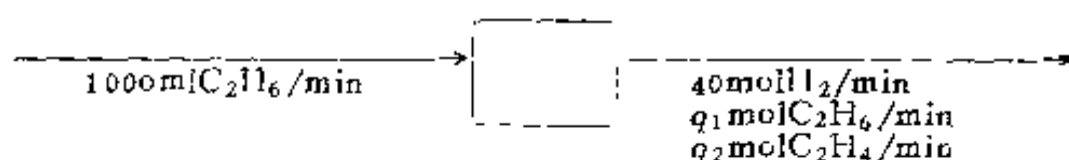


图5-6-1 乙烷的脱氢作用

对该过程能写出若干不同的衡算式, 包括总质量, C_2H_6 、 C_2H_4 和 H_2 的衡算式。这些衡算式中, 只有第一个具有简单的形式输入=输出; 因为所给的三种物质全都参加反应, 所以每一个衡算式必须有生成项(对 C_2H_4 和 H_2)或消耗项(对 C_2H_6)。

但是可以注意到, 也可以对碳原子和氢原子写出衡算式, 无需考虑含有碳原子和氢原子的各种分子。各种原子的衡算式能写成输入=输出, 因为在化学反应中原子既不能产生(生成=0)也不能消灭(消耗=0)。

在阐明这些衡算式之前, 先解释一下容易模糊的地方。当在说 H_2 衡算式时, 可以指两种完全不同的情形: 一种是独立形态存在的分子氢的衡算, 第二种是总氢, 即结合氢和非结合

氢,用 H_2 分子比用 H 原子表示总氢更好。今后用游离 H_2 衡算和总氢衡算这两个名词来表示这两种类型的衡算。

对图5.6-1所示的过程可作如下一些衡算。(记住稳态过程的一般衡算式是输入+生成=输出+消耗)

游离 H 衡算: 生成=输出

$$\text{生成}_{H_2} \left(\frac{\text{mol } H_2 \text{ 生成}}{\text{min}} \right) = 40 \text{ mol } H_2 / \text{min}$$

C_2H_6 衡算: 输入=输出+消耗

$$\frac{100 \text{ mol } C_2H_6}{\text{min}} = q_1 \left(\frac{\text{mol } C_2H_6}{\text{min}} \right) + \text{消耗 } C_2H_6 \left(\frac{\text{mol } C_2H_6 \text{ 反应}}{\text{min}} \right)$$

C_2H_4 衡算: 生成=输出

$$\text{生成}_{C_2H_4} \left(\frac{\text{mol } C_2H_4 \text{ 生成}}{\text{min}} \right) = q_2 \left(\frac{\text{mol } C_2H_4}{\text{min}} \right)$$

C 原子衡算: 输入=输出

$$\begin{aligned} \frac{100 \text{ mol } C_2H_6}{\text{min}} \left| \frac{2 \text{ mol } C}{1 \text{ mol } C_2H_6} \right| &= \frac{q_1 \text{ mol } C_2H_6}{\text{min}} \left| \frac{2 \text{ mol } C}{1 \text{ mol } C_2H_6} \right| \\ &+ \frac{q_2 \text{ mol } C_2H_4}{\text{min}} \left| \frac{2 \text{ mol } C}{1 \text{ mol } C_2H_4} \right| \\ 100 &= q_1 + q_2 \end{aligned}$$

总 H_2 衡算: 输入=输出

$$\begin{aligned} \frac{100 \text{ mol } C_2H_6}{\text{min}} \left| \frac{3 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol } C_2H_6} \right| &= 40 \text{ mol } H_2 \\ &+ \frac{q_1 \text{ mol } C_2H_6}{\text{min}} \left| \frac{3 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol } C_2H_6} \right| + \frac{q_2 \text{ mol } C_2H_4}{\text{min}} \left| \frac{2 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol } C_2H_4} \right| \\ 300 &= 40 + 3q_1 + 2q_2 \end{aligned}$$

有两种方法求 q_1 和 q_2 :直接从两个原子衡算式,或用三个

分子衡算式连同反应的化学计量式一起。

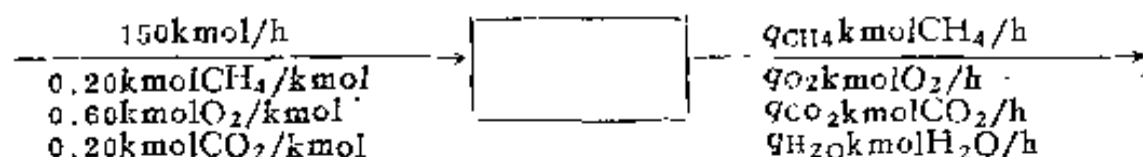
下例说明如何用原子衡算式或分子衡算式来导出化学反应器中输入和输出流股变量之间的关系式。正如非反应体系的情况一样，首先要写出包含最少的未知流股变量的衡算式。

例5-6-3 甲烷燃烧

甲烷和氧燃烧生成二氧化碳和水。由20%CH₄，60%O₂和20%CO₂组成的150kmol/h的某进料流股加入反应器，90%的有限反应物转化。计算产物流股的摩尔组成。

解 基准：已知进料速率。因为O₂对CH₄的化学计量比是2:1，而实际进料比是4:1，所以CH₄是有限的，而O₂是过量的。

当画出反应设备的流程图，而又没有产物流股组成的数据时，比较适当的做法是把各组分数量或流率标上符号，而不是把流股的总量和每个组分的摩尔分率标上符号。



先从计算一种物质在反应中的反应速率，或在反应中生成的速率开始。只要对那种输入和输出速率都是已知的物质写出衡算式即可，或用已知的转化率数据也可。本例就是如此。

$$\begin{aligned} \text{反应的CH}_4 &= \frac{(0.2)(150)\text{kmol CH}_4\text{加入}}{\text{h}} \left| \frac{0.9\text{kmolCH}_4\text{反应}}{1\text{kmol CH}_4\text{加入}} \right. \\ &= 27\text{kmol CH}_4\text{反应/h} \end{aligned}$$

由甲烷衡算可求得输出流股中甲烷的流率。CH₄衡算(输入 =

输出 + 消耗):

$$(0.2)(150) \frac{\text{kmol CH}_4}{\text{h}} = (q_{\text{CH}_4} + 27) \frac{\text{kmol CH}_4}{\text{h}}$$

$$q_{\text{CH}_4} = 3 \text{ kmol CH}_4/\text{h}$$

对 CO_2 , 第一种是用 CO_2 衡算 (输入 + 生成 = 输出):

$$\frac{150 \text{ kmol}}{\text{h}} \left| \frac{0.2 \text{ kmol CO}_2}{\text{kmol}} \right| + \frac{27 \text{ kmol CH}_4 \text{ 反应}}{\text{h}} \left| \frac{1 \text{ kmol CO}_2 \text{ 生成}}{1 \text{ kmol CH}_4 \text{ 反应}} \right| = q_{\text{CO}_2}$$

$$q_{\text{CO}_2} = 30 + 27 = 57 \text{ kmol/h}$$

第二种是用碳衡算 (输入 = 输出):

$$\frac{30 \text{ kmol CH}_4}{\text{h}} \left| \frac{1 \text{ kmol C}}{1 \text{ kmol CH}_4} \right| + \frac{30 \text{ kmol CO}_2}{\text{h}} \left| \frac{1 \text{ kmol C}}{1 \text{ kmol CO}_2} \right|$$

$$= \frac{3 \text{ kmol CH}_4}{\text{h}} \left| \frac{1 \text{ kmol C}}{1 \text{ kmol CH}_4} \right| + \frac{q_{\text{CO}_2} \text{ kmol CO}_2}{\text{h}} \left| \frac{1 \text{ kmol C}}{1 \text{ kmol CO}_2} \right|$$

$$30 + 30 = 3 + q_{\text{CO}_2}$$

$$q_{\text{CO}_2} = 57 \text{ kmol/h}$$

对 H_2O , 第一种是用 H_2O 衡算 (生成 = 输出):

$$\frac{27 \text{ kmol CH}_4 \text{ 反应}}{\text{h}} \left| \frac{2 \text{ kmol H}_2\text{O 生成}}{1 \text{ kmol CH}_4 \text{ 反应}} \right| = q_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = 54 \text{ kmol/h}$$

第二种是用氢如 H_2 或 H 的衡算 (试一试)。

对 O_2 , 第一种是用游离 O_2 衡算 (输入 = 输出 + 消耗):

$$\frac{150 \text{ kmol}}{\text{h}} \left| \frac{0.60 \text{ kmol O}_2}{\text{kmol}} \right|$$

$$= q_{\text{O}_2} + \frac{27 \text{ kmol CH}_4 \text{ 反应}}{\text{h}} \left| \frac{2 \text{ kmol O}_2 \text{ 反应}}{1 \text{ kmol CH}_4 \text{ 反应}} \right|$$

$$q_{\text{O}_2} = 90 - 54 = 36 \text{ kmol/h}$$

第二种是用总O₂或O的衡算。

总之，输出流率为

$$q_{\text{CH}_4} = 3 \text{ kmol/h}$$

$$q_{\text{O}_2} = 36 \text{ kmol/h}$$

$$q_{\text{CO}_2} = 57 \text{ kmol/h}$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = 54 \text{ kmol/h}$$

$$q_{\text{总}} = 150 \text{ kmol/h}$$

(因为每消耗3mol反应物，就生成3mol产物，输入总摩尔 = 输出总摩尔是不奇怪的。)产物气体组分的摩尔分率则为：

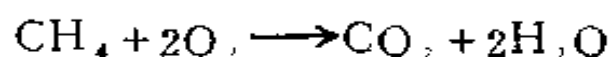
$$y_{\text{CH}_4} = \frac{3 \text{ kmol CH}_4}{150 \text{ kmol}}, \quad y_{\text{O}_2} = \frac{36}{150}, \quad y_{\text{CO}_2} = \frac{57}{150},$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{54}{150}$$

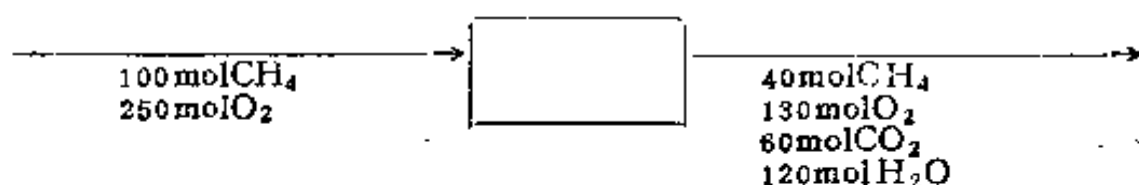
一般来说，当只存在一个化学反应时，使用原子和分子衡算是同样方便的，但如果有几个反应同时发生，原子衡算更可取。

思考题

在间歇反应器中，甲烷燃烧生成二氧化碳和水：



进反应器的进料和得到的产物示于下面的流程图。



1. 多少CH₄反应了？它的转化率是多少？

2. 写出下列衡算式，并证明它们是合适的。解答可以仿照

(a) 和 (b)。

(a) CH_4 。〔输入 = 生成 + 消耗。 $100 \text{ mol CH}_4 = (40 + 60) \text{ mol CH}_4$ 〕

(b) 总 O 。〔输入 = 生成。 $(250)(2) \text{ mol O} = [(130 \times 2) + (60)(2) + 120] \text{ mol O}$ 〕

(c) 游离 O_2 。

(d) H_2O 。

(e) 总 O_2 。

5-6e 产物分离和循环

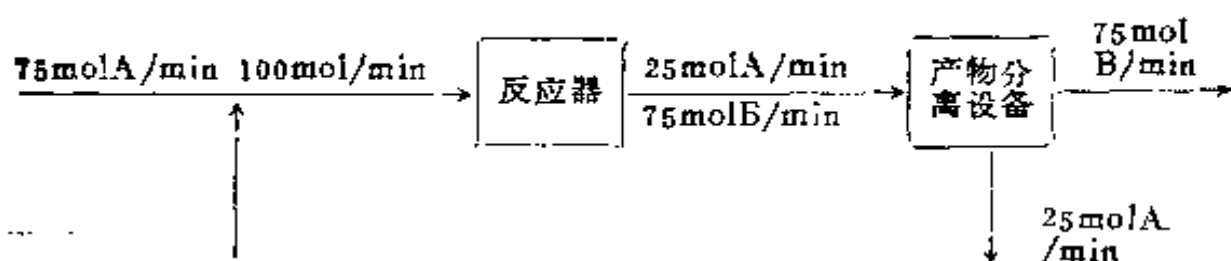
在分析带有产物分离和未消耗反应物循环的化学反应器时，要用到有关反应物转化的两个定义。

$$\text{总转化率} = \frac{\text{输入过程的反应物} - \text{从过程输出的反应物}}{\text{输入过程的反应物}} \quad (5-6-5)$$

$$\text{单程转化率} = \frac{\text{输入反应器的反应物} - \text{从反应器输出的反应物}}{\text{输入反应器的反应物}} \quad (5-6-6)$$

通常把这些量乘上 100% 就得到对应的转化百分数。

例如，考虑下面进行反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 的简单化学过程，标有符号的流程图为



由式(5-6-5)可得A的总转化率

$$\frac{(75\text{mol A/min})_{\text{入}} - (0\text{mol/min})_{\text{出}}}{75\text{mol A/min}} \times 100\% = 100\%$$

由式(5-6-6)可得单程转化率

$$\frac{(100\text{mol A/min})_{\text{入}} - (25\text{mol A/min})_{\text{出}}}{100\text{mol A/min}} \times 100\% = 75\%$$

从另一方面对为什么要用循环作说明：由于进反应器的反应物在排料前只有75%被消耗掉，所以就有必要注意对连续输入的新鲜进料加以充分利用。

总转化率是100%的原因，是假设分离是完全的，任何不能反应的A都送回到反应器。如果达不到完全分离，就有一些A留在产物流股中，总转化率将小于100%，虽然它永远大于单程转化率。

思考题

对图5-5-1所示的过程，总转化率和单程转化率各是多少？

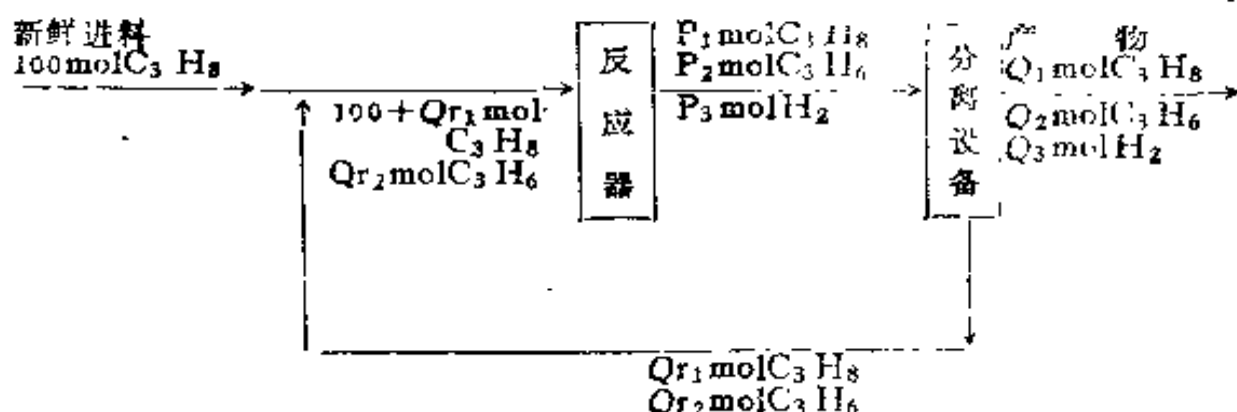
例5-6-4 丙烷脱氢

在催化反应器中，丙烷脱氢生成丙烯：



过程设计为丙烷的总转化率为95%。反应产物分离为两种物料：第一种含有 H_2 、 C_3H_6 和离开反应器丙烷的0.555%，作为产品取出。第二种物料中含有剩下的未反应的丙烷和产物中丙烯的5%，在反应器中循环。计算产品的组成，比值(mol 循环/mol 新鲜料)，以及单程转化率。

解 基准：100mol 新鲜进料



注意：在标记反应器进料流股的符号时，无疑已利用了流股汇合处丙烷和丙烯的衡算。

根据已标记的变量，要计算的量有：产物流股组分的摩尔分率： $Q_1/Q_1 + Q_2 + Q_3$ 等等。

循环比： $Qr_1 + Qr_2/100$

单程转化率： $\frac{(100 + Qr_1) - P_1}{(100 + Qr_1)} \times 100\%$

因此必须计算 Q_1 ， Q_2 ， Q_3 ， Qr_1 、 Qr_2 和 P_1 的值。

首先注意全过程。

$$\text{总转化率} = 95\% \rightarrow \frac{100 \text{ mol C}_3\text{H}_8 - Q_1}{100 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 0.95$$

$$Q_1 = 5 \text{ mol C}_3\text{H}_8$$

丙烷总衡算（输入 = 输出 + 消耗）

$$100 \text{ mol C}_3\text{H}_8 = 5 \text{ mol C}_3\text{H}_8 + C (\text{mol C}_3\text{H}_8 \text{ 反应})$$

$$C = 95 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \text{ 反应}$$

丙烯总衡算（输出 = 生成）

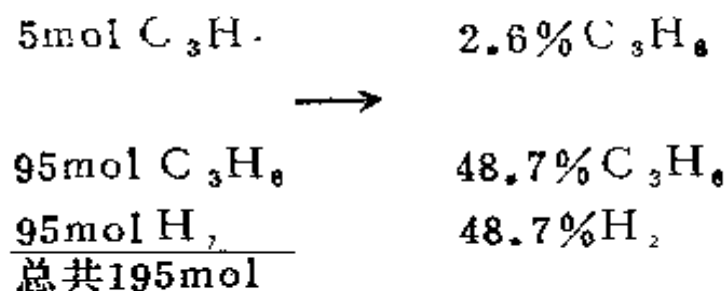
$$Q_2 = \frac{95 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \text{ 反应}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \text{ 反应}} \times \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_6 \text{ 生成}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \text{ 反应}}$$

$$Q_2 = 95 \text{ mol C}_3\text{H}_6$$

同样，由 H_2 总衡算得

$$Q_3 = 95 \text{ mol H}_2$$

因此，产物的组成是



现在可以进行内部流股(包括循环流股)的分析了。首先,把题意中所给的条件概括起来。

$$Q_1 = 0.00555 P_1 \quad \underline{Q_1 = 5 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \quad P_1 = 900 \text{ mol C}_3\text{H}_8$$

$$Q_{r2} = 0.05 Q_2 \quad \underline{Q_2 = 95 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \quad Q_{r1} = 4.75 \text{ mol C}_3\text{H}_8$$

其次,写出分离设备的衡算式(此设备中不发生反应,于是对所有的物质均为输入=输出)。

分离设备的C₃H₈衡算

$$P_1 = Q_1 + Q_{r1}$$

因 $P_1 = 900 \text{ mol C}_3\text{H}_8$, $Q_1 = 5 \text{ mol C}_3\text{H}_8$

$$Q_{r1} = 895 \text{ mol C}_3\text{H}_8$$

现在有了所需全部变量的值。解得所求的量为

$$\text{循环比} = (Q_{r1} + Q_{r2}) \text{ mol 循环} / 100 \text{ mol 新鲜进料}$$

因 $Q_{r1} = 895 \text{ mol}$, $Q_{r2} = 4.75 \text{ mol}$

$$\text{循环比} = 9.00 \text{ mol 循环} / \text{mol 新鲜进料}$$

$$\text{单程转化率} = \frac{(100 + Q_{r1}) - P_1}{(100 + Q_{r1})} \times 100 \%$$

因 $Q_{r1} = 895 \text{ mol C}_3\text{H}_8$, $P_1 = 900 \text{ mol C}_3\text{H}_8$

$$\text{单程转化率} = 9.55 \%$$

5-7 燃烧反应

燃烧,即燃料和氧的快速反应,也许是比较任何其它种类的

工业化学反应更重要一些，尽管事实上燃烧产物（ CO_2 ， H_2O ，常常还有 CO 和 SO_2 ）与燃烧生成它们的燃料相比是比较没有价值的。这些反应的重要性在于它们释放的巨大热量，而热量可用以产生蒸汽，蒸汽再去驱动透平，产生大量电能。

设计发电设备的工作通常由机械工程师承担，但是燃烧反应、反应器和废料的分析以及由燃烧产物引起的环境污染的控制是化学工程师关注的问题。

在以下各节，将介绍研究燃烧反应器时常用的术语，并探讨这类反应器的物料衡算。确定从燃烧反应器所能获得的热量的方法在第十章中讲述。

5-7a 燃烧化学

在发电厂锅炉中所用的多数燃料有煤（含碳，一些氢和硫，以及各种不能燃烧的物料），燃油（大多是重碳氢化合物和一些硫）和气体燃料（例如主要是甲烷的天然气，以及是丙烷和（或）丁烷的液体石油气）。

燃料在燃烧时，燃料中的碳反应生成 CO_2 或 CO ，氢则生成 H_2O ，硫则生成 SO_2 *从碳氢化合物生成 CO 的燃烧反应称为碳氢化合物的部分燃烧或不完全燃烧。

例： $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ 碳的完全燃烧

$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ 丙烷的完全燃烧

$\text{C}_3\text{H}_8 + \frac{7}{2}\text{O}_2 \longrightarrow 3\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O}$ 丙烷的部分燃烧

$\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$ 二硫化碳的完全燃烧

美国化学工程师手册pp9.3—9.25提供了燃料和燃烧的详尽

* 在约大于 1800°C 温度下：空气中的一些氮会反应生成一氧化氮（ NO ）。

讨论。

由于明显的经济上的原因，空气是大多数燃烧反应器氧的来源。空气的摩尔组成为：

N_2	78.03%	平均分子量 = 29.0
O_2	20.99%	
Ar	0.94%	
CO_2	0.03%	
H_2, He, Ne, Kr, Xe	0.01%	

在多数燃烧计算中，把这种组成简化为79% N_2 ，21% O_2 → 79mol N_2 /21mol O_2 = 3.76mol N_2 /mol O_2 是可行的。

湿基组成通常用来表示含水气体的摩尔分率组成；干基组成意指不含水的同一气体组分的摩尔分率。例如，含33.3mol% CO_2 ，33.3% N_2 和33.3% H_2O （湿基）的气体以干基计，含50% CO_2 和50% N_2 。

离开燃烧室的气体产物叫做烟气或废气。在测量烟道中气体的流率时，它是包括水的气体的总流率，相反，常用的烟气分析方法提供的是干基组成。因此，在写出燃烧反应器的物料衡算以前，必须把干基组成换算成对应的湿基组成。从一种基准的组成换算到另一种基准的步骤是与把质量分率换算为摩尔分率或相反的步骤相同的：假设某一数量烟气（例如，已知湿基组成为100mol湿气，如果干基组成已知，则为100mol干气），计算每种组分各有多少，再利用这些数据计算所需基准的摩尔分率。

例5-7-1 湿基和干基的组成

(a) 湿基 → 干基

某烟气含有60mol% N_2 ，15% CO_2 ，10% O_2 ，其余为 H_2O ，计算干基气体的摩尔组成。

解 基准：100mol湿气

$$\begin{array}{r} 60 \text{ mol N}_2 \\ 15 \text{ mol CO}_2 \\ 10 \text{ mol O}_2 \\ \hline 85 \text{ mol 干气} \end{array}$$

$$\frac{60}{85} = 0.706 \frac{\text{mol N}_2}{\text{mol 干气}}, \quad \frac{15}{85} = 0.176 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol 干气}}$$

$$\frac{10}{85} = 0.118 \frac{\text{mol O}_2}{\text{mol 干气}}$$

(b) 干基→湿基

由奥氏气体分析(常用于烟气分析的方法)得到如下干基组成:

N₂ 65%, CO₂ 14%, CO 11%, O₂ 10%

由湿度计测定可知烟气中H₂O的摩尔分率是0.07。计算烟气的湿基组成。

解 基准: 100 lb-mol 干气

$$0.07 \frac{\text{lb-mol H}_2\text{O}}{\text{lb-mol 湿气}} \rightleftharpoons 0.93 \frac{\text{lb-mol 干气}}{\text{lb-mol 湿气}}$$

$$\frac{0.07 \text{ lb-mol H}_2\text{O} / \text{lb-mol 湿气}}{0.93 \text{ lb-mol 干气} / \text{lb-mol 湿气}} = 0.0753 \frac{\text{lb-mol H}_2\text{O}}{\text{lb-mol 干气}}$$

因此在所设基准的气体中含有:

$$\frac{100 \text{ lb-mol 干气}}{1} \times \frac{0.0753 \text{ lb-mol H}_2\text{O}}{\text{lb-mol 干气}}$$

$$= 7.53 \text{ lb-mol H}_2\text{O}$$

$$\frac{100 \text{ lb-mol 干气}}{1} \times \frac{0.650 \text{ lb-mol N}_2}{\text{lb-mol 干气}} = 65.0 \text{ lb-mol N}_2$$

$$(100) (0.140) = 14.0 \text{ lb-mol CO}_2$$

$$(100) (0.110) = 11.0 \text{ lb-mol CO}$$

$$(100) (0.100) = \frac{10.0 \text{ lb-mol O}_2}{107.5 \text{ lb-mol 湿气}}$$

现在很容易计算出每种烟气组分的摩尔分率,

$$y_{H_2O} = \frac{7.53 \text{ lb-mol } H_2O}{107.5 \text{ lb-mol 湿气}} = 0.070 \frac{\text{lb-mol } H_2O}{\text{lb-mol 湿气}}$$

等。

思考题

1. 空气的近似摩尔组成是什么？空气中 N_2 对 O_2 的摩尔比是多少？

2. 某气体含有 $1 \text{ mol } H_2$ ， $1 \text{ mol } O_2$ 和 $2 \text{ mol } H_2O$ 。该气体的湿基和干基的摩尔组成各是多少？

3. 某烟气含有 $5 \text{ mol}\% H_2O$ 。计算：

(a) $\text{kmol 烟气} / \text{kmol } H_2O$

(b) $\text{kmol 干烟气} / \text{kmol 烟气}$

(c) $\text{kmol } H_2O / \text{kmol 干烟气}$

5-7b 理论量空气和过量空气

如果有两种反应物参加反应，其中一种比另一种更昂贵些，通常的做法是使不太昂贵的反应物比昂贵的那一种加入过量一些。这就是以过量反应物的消耗和额外的泵输送费用为代价提高昂贵反应物的转化率。

空气是一种廉价反应物，它是无需付出任何费用的一个罕见例子。因此燃烧反应所需的空气，总是比按化学计量供给燃料的氧为多。下列术语常用于描述输入反应器的燃料和空气的比例关系。

理论氧：加入到反应器的全部燃料达到完全燃烧所需的 O_2 的摩尔数(间歇式)或摩尔流率(连续式)，假设燃料中所有的碳氧化为 CO_2 ，所有的氢氧化成 H_2O 。

理论空气：含有理论氧量的空气量。

过量空气：加入到反应器的空气量，它超出理论空气量。

$$\text{过量空气百分数} = \frac{(\text{mol空气})_{\text{输入}} - (\text{mol空气})_{\text{理论}}}{(\text{mol空气})_{\text{理论}}} \times 100\% \quad (5-7-1)$$

如果已知燃料输入速率和燃料完全燃烧的化学计量式，就能计算出理论量 O_2 和空气输入速率。如果另外还知道空气的实际输入速率，就能从式(5-7-1)计算出过量空气的百分数。从理论量空气和过量空气百分数也很容易计算空气输入速率。

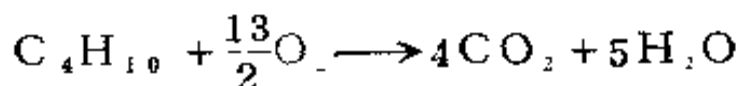
例如，如果供应50%过量空气，则

$$(\text{mol空气})_{\text{输入}} = 1.5(\text{mol空气})_{\text{理论}}$$

例5-7-2 理论量空气和过量空气

每小时100mol 丁烷(C_4H_{10})和每小时5000mol空气输入燃烧反应器。计算过量空气百分数。

解 首先，根据燃料输入速率和丁烷完全燃烧的化学计量式，计算理论空气量。



$$\begin{aligned} (O_2)_{\text{理论}} &= \frac{100\text{mol } C_4H_{10}}{\text{h}} \left| \frac{6.5\text{mol } O_2 \text{ 需要}}{\text{mol } C_4H_{10}} \right. \\ &= 650\text{mol } O_2/\text{h} \end{aligned}$$

$$(\text{空气})_{\text{理论}} = \frac{650\text{mol } O_2}{\text{h}} \left| \frac{4.76\text{mol 空气}}{\text{mol } O_2} \right. = 3094 \frac{\text{mol 空气}}{\text{h}}$$

因此

$$\begin{aligned} \text{过量空气}\% &= \frac{(\text{空气})_{\text{输入}} - (\text{空气})_{\text{理论}}}{(\text{空气})_{\text{理论}}} \times 100\% \\ &= \frac{5000 - 3094}{3094} \times 100\% = 61.6\% \end{aligned}$$

如果反过来给以61.6% 过量空气的数据，则能计算出(空

气)输入 = 1.616(空气)理论 = 1.616(3094) = 5000 mol/h。

在计算理论空气和过量空气时，经常会在两处产生混淆，它们都是由于忽视了这些术语的定义而引起的。

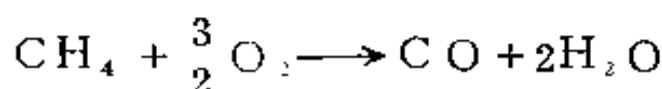
1. 燃烧一定量燃料所需要的理论空气量与实际燃烧了多少燃料无关。燃料可以是反应不完全的，也可以是部分燃烧生成CO和CO₂，但是理论空气量还是指和全部燃料起反应，只生成CO₂所需的空气量。

同样，

2. 过量空气的百分数的大小仅仅决定于理论空气量和空气输入速率，而与在反应器中消耗了多少O₂以及是完全燃烧还是部分燃烧无关。

思考题

甲烷的燃烧反应是：



每小时有100 mol CH₄输入反应器。

1. 如果反应器中为完全燃烧，理论O₂流率是多少？

2. 假设70%甲烷反应生成CO，理论O₂流率是多少？

(小心！)

3. 理论空气流率是多少？

4. 如果供应100%过量空气，进入反应器的空气流率是多少？

5. 如果空气以实际流率300 mol O₂/h进入反应器，过量空气百分数是多少？

5-7c 燃烧反应器的物料衡算

写出和求解燃烧反应器的物料衡算的步骤与其它反应体系基本上相同。然而,另外有几点应该留意。

1.在画流程图和标符号时,记住要在反应器的进口和出口处把 N_2 包括在内,在出口处要把没有反应的燃料和 O_2 以及燃烧产物(CO_2 , H_2O , CO)包括在内。

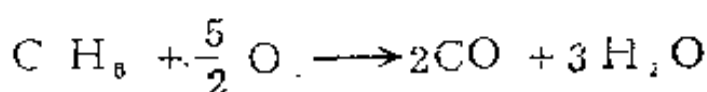
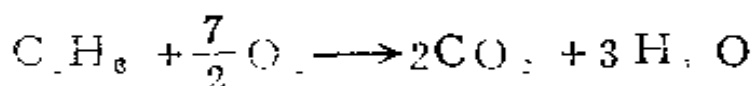
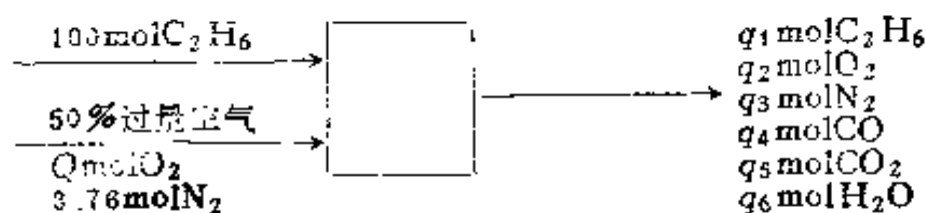
2.如果已知过量空气百分数,则实际输入的 O_2 ,可由理论 O_2 量(从燃料的输入速率和组成以及完全燃烧反应的化学计量比求得)乘上 $(1 + \text{过量空气分率})$ 而求得。输入的 N_2 则按 $3.76 \times \text{输入} O_2$ 计算,总输入空气则为 $4.76 \times \text{输入} O_2$ 。

3.如果只有一个反应,要计算未知流股的变量,作分子衡算与原子衡算相比难易相同;然而,如果同时存在几个反应,例如燃烧生成 CO 和 CO_2 ,则一般来说,原子衡算比较方便些。

例5-7-3 乙烷的燃烧

乙烷(C_2H_6)与50%过量空气燃烧。乙烷的转化百分数为90%;在燃烧的乙烷中,25%反应生成 CO ,其余的生成 CO_2 。计算烟气的组成和水对干烟气之比。

解 基准:乙烷输入量为100mol。



注意:

1. 因为不知道产物流股的摩尔分率, 如果把各个组分的量标上符号, 而不是把总量和摩尔分率标上符号, 以后的计算就容易一些。

2. 用已知的空气组成数据标记输入的 N_2 流股。(3.76 = 79/21)

3. 如果乙烷完全反应, q_1 将可以忽略。

4. 因为供给了过量空气, 在产物流股中必然会现出 O_2 。

$$\text{理论 } O_2 \text{ 量: } \frac{100 \text{ mol } C_2H_6}{1 \text{ mol } C_2H_6} \times \frac{3.5 \text{ mol } O_2}{2 \text{ mol } C_2H_6} = 350 \text{ mol}$$

$$\text{输入 } O_2: Q = (1.5)(3.50) = 525 \text{ mol}$$

$$\text{输入 } N_2: (3.76)(525) = 1974 \text{ mol}$$

$$\text{反应的 } C_2H_6: (0.9)(100) = 90 \text{ mol}$$

$$C_2H_6 \text{ 衡算: (输出 = 输入 - 消耗) } q_1 = 100 - 90 = 10 \text{ mol}$$

$$N_2 \text{ 衡算: (输入 = 输出) } 1974 \text{ mol } N_2 = q_3$$

$$CO \text{ 衡算: (输入 = 生成)}$$

$$q_4 = \frac{0.25 \times 90 \text{ mol } C_2H_6 \text{ 反应生成 } CO}{1 \text{ mol } C_2H_6 \text{ 反应}} \times \frac{2 \text{ mol } CO \text{ 生成}}{1 \text{ mol } C_2H_6 \text{ 反应}}$$

$$q_4 = 45 \text{ mol } CO$$

$$\text{总 C 衡算: (输入 = 输出)}$$

$$\frac{100 \text{ mol } C_2H_6}{1 \text{ mol } C_2H_6} = \frac{2 \text{ mol } C}{1 \text{ mol } C_2H_6} = \overbrace{(q_1)(2)}^{C_2H_6} + \overbrace{(q_4)(1)}^{CO} + \overbrace{(q_5)(1)}^{CO_2}$$

$$\text{代入 } q_1 = 10 \text{ mol}, q_4 = 45 \text{ mol}$$

$$q_5 = 135 \text{ mol } CO_2$$

$$\text{总 } H_2 \text{ 衡算: (输入 = 输出)}$$

$$\frac{100 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \left| \frac{3 \text{ mol H}_2}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \right| = \frac{10 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \left| \frac{3 \text{ mol H}_2}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \right|$$

$$+ \frac{q_6 \text{ mol H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O}} \left| \frac{1 \text{ mol H}_2}{\text{mol H}_2\text{O}} \right|$$

$$q_6 = 270 \text{ mol H}_2\text{O}$$

总O₂ 衡算: (输入 = 输出)

$$525 \text{ mol O}_2 = q_2 (\text{mol O}_2) + \frac{45 \text{ mol CO}}{2 \text{ mol CO}} \left| \frac{1 \text{ mol O}_2}{\text{mol CO}} \right|$$

$$+ \frac{135 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \left| \frac{1 \text{ mol O}_2}{\text{mol CO}_2} \right| + \frac{270 \text{ mol H}_2\text{O}}{2 \text{ mol H}_2\text{O}} \left| \frac{1 \text{ mol O}_2}{\text{mol H}_2\text{O}} \right|$$

$$q_2 = 232.5 \text{ mol O}_2$$

现已完成了烟气组成的计算。总结如下:

$$q_1 = 10 \text{ mol C}_2\text{H}_6$$

$$q_2 = 232.5 \text{ mol O}_2$$

$$q_3 = 1974 \text{ mol N}_2$$

$$q_4 = 45 \text{ mol CO}$$

$$\frac{q_5 = 135 \text{ mol CO}_2}{2396 \text{ mol 干气}}$$

$$+ \frac{q_6 = 270 \text{ mol H}_2\text{O}}{\text{总共 } 2666 \text{ mol}}$$

所以烟气的干基组成是

$$y_1 = \frac{10 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{2396 \text{ mol 干气}} = 0.00417 \frac{\text{mol C}_2\text{H}_6}{\text{mol}}$$

$$y_2 = \frac{232.5 \text{ mol O}_2}{2396 \text{ mol 干气}} = 0.0970 \frac{\text{mol O}_2}{\text{mol}}$$

$$y_3 = \frac{1974 \text{ mol N}_2}{2396 \text{ mol 干气}} = 0.8237 \frac{\text{mol N}_2}{\text{mol}}$$

$$y_4 = \frac{45 \text{ mol CO}}{2396 \text{ mol 干气}} = 0.0188 \frac{\text{mol CO}}{\text{mol}}$$

$$y_5 = \frac{135 \text{ mol CO}_2}{2396 \text{ mol 干气}} = 0.0563 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol}}$$

水对干烟气的摩尔比是

$$\frac{270 \text{ mol H}_2\text{O}}{2396 \text{ mol 干气}} = 0.113 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol 干气}}$$

分子组成未知的燃料燃烧问题是经常遇到的。通过分析燃烧反应的产物和写出物料衡算式能够求出燃料中的氢碳比；这个数据可以推论出燃料的近似组成。例5-7-4说明了这种类型的计算。

例5-7-4 天然气的燃烧

一种组成未知的天然气和空气燃烧。分析产物气体得到如下结果：

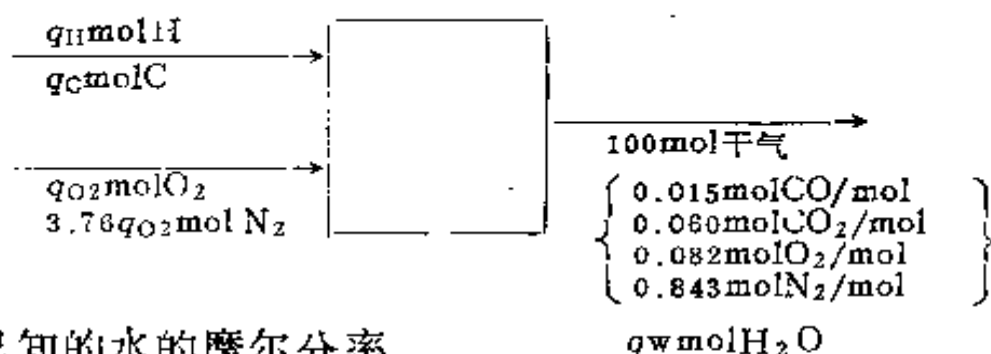
$$0.130 \text{ mol H}_2\text{O} / \text{mol 湿气}$$

烟气的奥氏法分析：

$$1.5\% \text{CO}, 6.0\% \text{CO}_2, 8.2\% \text{O}_2, 84.3\% \text{N}_2$$

计算气体中氢碳比，并推测是何种气体。

解 基准：100 mol 干烟气。因为燃料的组成不知道，在标记符号时，认为碳和氢好象是分别进入的。



由已知的水的摩尔分率

$$Q_w = \frac{100 \text{ mol 干气} | 0.130 \text{ mol H}_2\text{O}}{0.870 \text{ mol 干气}} = 14.9 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$\text{总碳衡算: } q = \frac{100 \text{ mol 烟气} | 0.015 \text{ mol CO} | 1 \text{ mol C}}{\text{mol 烟气} | 1 \text{ mol CO}}$$

$$+ \underbrace{(100)(0.06)(1)}_{\text{CO}_2 \text{ 中的 C}} = 7.5 \text{ mol C}$$

$$\begin{aligned} \text{总氢衡算: } q_H &= \frac{Q_w \text{ mol H}_2\text{O} + 2 \text{ mol H}}{\text{mol H}_2\text{O}} \\ &= 2 \times 14.9 = 29.8 \text{ mol H} \end{aligned}$$

由此

$$\frac{q_H}{q_C} = \frac{29.8 \text{ mol H}}{7.5 \text{ mol C}} = 3.97 \frac{\text{mol H}}{\text{mol C}}$$

因此该天然气的化学式可以写到 $(\text{CH}_{3.97})_n$ 。因为只有一种碳氢化合物其H对C之比接近于3.97,这就是 CH_4 ,可以断定在这种情况下天然气实际上是纯甲烷,也许还混有微量的其它碳氢化合物。(如果得到的,比如说是 $q_H/q_C \approx 2$,那末除了把燃料写为 $(\text{CH}_2)_n$ 以外,无法作进一步的判断;从所给的结果,无法区分 C_2H_4 , C_3H_6 , 以及 CH_4 与 C_2H_2 的混合物等。)

习题

1. 水以200g/min的速率进入2升的容器,并以5g/s的速率排出。容器最初是半满的。

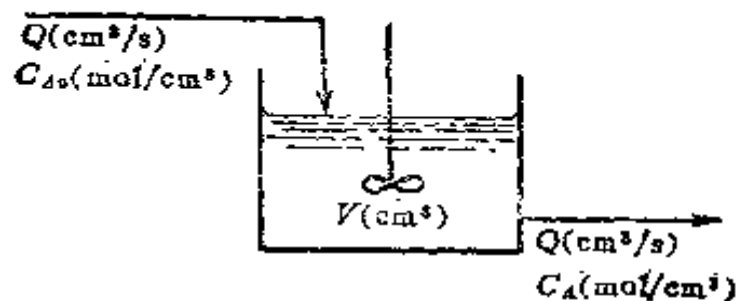
(a) 该过程是连续的,间歇的还是半间歇的? 是非稳态的还是稳态的?

(b) 写出该过程的质量衡算式(见例5-2-1)。指出该式子中哪些项是一般衡算式中有的,并说明省略其它各项的理由。

(c) 水完全排出容器要花费多长时间?

2. 含60%油和40%水(质量)的混合物,以每分钟100磅的速度输入一在稳态下操作的澄清器。从澄清器形成两种产物流股:顶部一股为纯油,底部一股含90%水(质量)。写出水和总质量微分衡算式。计算两种产物流股的流率。(见例5-2-2)

3. 液相化学反应 $A \rightarrow B$ 在搅拌良好的容器中进行。进料中 A 的浓度是 $C_{A0}(\text{mol}/\text{cm}^3)$ ，在容器和出口流股中 A 的浓度为 $C_A(\text{mol}/\text{cm}^3)$ 。两个浓度均不随时间变化，容器内物料的



体积是 $V(\text{cm}^3)$ ，进口和出口流股的体积流速是 $Q(\text{cm}^3/\text{s})$ 。反应速率(即在容器中反应消耗 A 的速率)由下式

表达，

$$r(\text{mol}/\text{s}) = k_r C_A$$

式中 k 是常数。

(a) 该过程是连续的，间歇的还是半间歇的？是非稳态的还是稳态的？

(b) 写出 A 的微分衡算式以推导进口和出口反应物浓度之间的下列关系式

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_r/Q}$$

4. 苯和甲苯的液体混合物，含 50% 苯(质量)。部分混合物蒸发成含 60% 苯的蒸气和含 37.5% 苯(质量)的残液。

(a) 假定该过程在稳态下连续进行，混合物的进料速率是 $100\text{kg}/\text{h}$ ，令 $Q_v(\text{kg}/\text{h})$ 和 $Q_l(\text{kg}/\text{h})$ 为蒸汽和液体产物流股的流率。写出并求解总质量和苯的积分衡算式，求 Q_v 和 Q_l 。

(b) 其次，假定过程在密闭容器中进行，容器中最初有 100kg 液体混合物。令 Q_v 和 Q_l 为最终气相和液相的质量。写出并求解总质量和苯的积分衡算式，求 Q_v 和 Q_l 。(见例 5-2-3)

5. 画出给定的流股并标上符号，导出用标记变量表示的各量的表达式。(a) 的解作为示例。

(a) 连续流股含40mol%苯,其余为甲苯。根据该过程流股的总摩尔流率 Q (mol/s)导出苯的摩尔流速和质量流速的表达式。

解

$$\begin{array}{c} \frac{Q \text{ mol/s}}{0.4 \text{ mol C}_6\text{H}_6/\text{mol} \rightarrow \\ 0.6 \text{ mol C}_7\text{H}_8/\text{mol}} \\ q_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0.4Q \text{ mol C}_6\text{H}_6/\text{s} \\ \frac{0.4Q \text{ mol C}_6\text{H}_6}{\text{mol}} \left| \frac{78.1 \text{ g C}_6\text{H}_6}{\text{mol}} \right. = 31.2 Q \text{ g C}_6\text{H}_6/\text{s} \end{array}$$

(b) 间歇流股含等质量的 CH_4 和 C_2H_4 。导出用流股的总质量 Q (lb_m)表示的甲烷摩尔数的表达式。

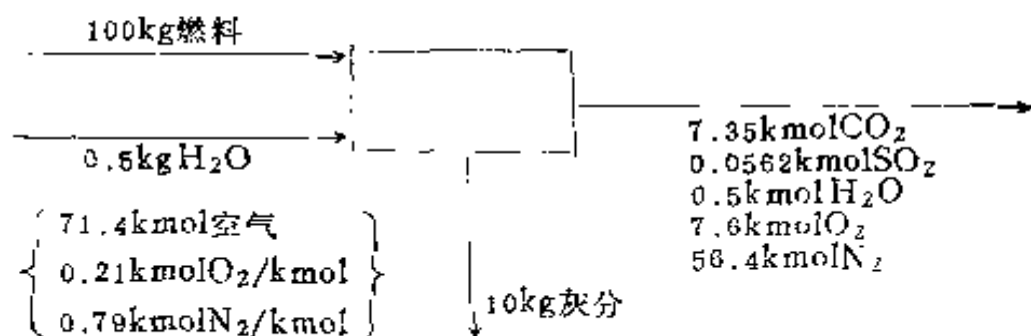
(c) 100kg/min的某流股含物质A、B和C。导出用质量分率 x_B (kgB/kg)表示的B的质量流股率(g/h)的表达式。

(d) 连续气体流股含水 and 气体, 该气体本身含有25mol% CO_2 , 5% O_2 , 其余为 N_2 。导出用 Q_1 (lb-mol H_2O /s)和 Q_2 (lb-mol干气/s)表示的 CO_2 摩尔流率以及气体中 H_2O 和 CO_2 摩尔分率的表达式。

(e) 间歇流股含 NO , NO_2 和 N_2O_4 , NO_2 的摩尔分率是0.3。导出用 Q (kmol总量)和 x (kmol NO /kmol)表示的 N_2O_4 摩尔的表达式。

6. 根据5-3a节开头描述的过程, 画出丙烷催化脱氢的流程图。把所有的进料、产物和设备之间的流股标上符号。

7. 在间歇炉中燃烧100kg固体燃料。分析产物, 将得到的所有数据画在下列流程图上。

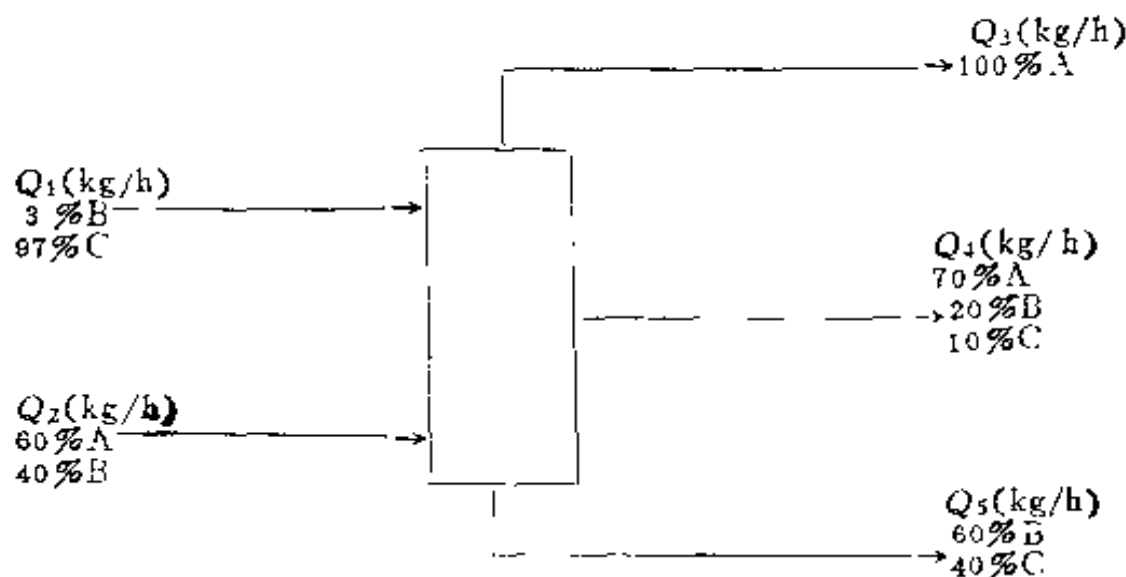


(a) 用总质量衡算检验所给数据。(如果检验是成功的,并不能保证所给数据是正确的,但如果是不成功的,则所给数据必定是错误的)。

(b) 计算量(kg SO_2 生成/kg 加入炉内的燃料)。

(c) 假定燃烧1000lb_x/h的燃料。所需比例系数多大? 画出按比例放大的过程流程图。

8. 假定蒸馏塔的运行状况如下图所示:

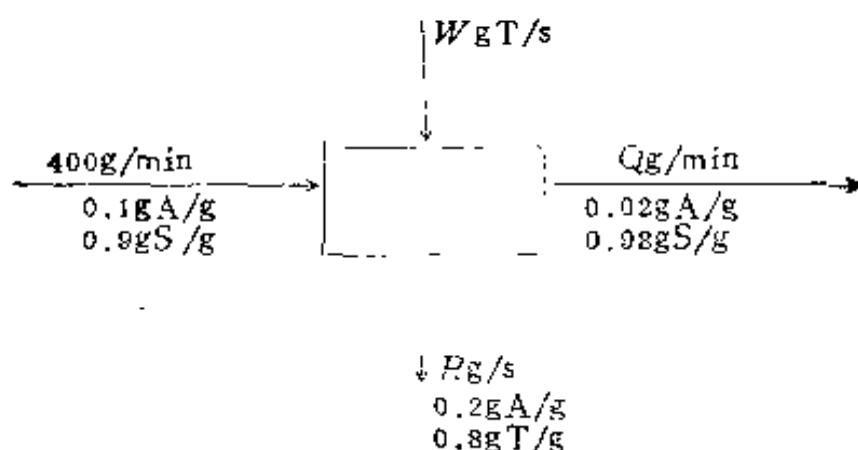


(a) 对该体系可以写出多少个独立物料衡算式?

(b) 需先规定多少个流股流率,才能计算其它量。

9. 下图是标有符号的萃取过程流程图,此过程中溶质(A)从一种溶剂(S)转移到另一种更易溶解的溶剂(T)中。

(a) 对该过程最多能写出多少个独立衡算式?



(b) 计算 W , Q 和 R , 以所给进料为基准, 并按这样的顺序写出衡算式, 即不会有一个式子包含多于一个未知量。(见例 5-3-2)

(c) 计算进料溶液中和 2% A、98% S 溶液中 A 的数量之差, 并证明它等于留在 20% A、80% T 的溶液中的数量。

(d) 计算 (g A, 在最终 S 溶液中 / g A, 在输入溶液中) 的比。

10. 某养鸡场把鸡蛋分成两种规格(大的和特大的)。不幸, 后来的事情不大妙, 因为快乐鸡场一台工作 40 余年的蛋类分拣机终于出了毛病, 而又得不到资金来更换它。取而代之的是一位目光坚毅、敏锐的雇员 Old Fred; 当蛋在输送带上通过时, 他右手拿着“大”橡皮图章, 左手拿着“特大”图章, 在每个蛋上盖上适当的戳记。在输送带末端, 另一位雇员根据戳记把蛋放到两个料斗中的一个。体系显然工作良好, 事情考虑得很周到, 除了由于 Old Fred 手重, 平均每分钟损坏通过他身边的 120 个蛋中的 30% 以外。同时, 检查“特大”蛋时, 发现其速率为 70 个蛋/min, 其中 25 个蛋/min 被打碎。

(a) 画出该过程的流程图并标上符号。

(b) 对蛋类器写出并求解总蛋和碎蛋的衡算式。

(c) 每分钟有多少“大”蛋离开工厂?

(d) “大”蛋被打碎的分率为若干?

(e) Old Fred是用的右手还是左手？

11. 含等质量的苯和甲苯的混合物，每小时蒸馏1千克。塔顶产物流股含95%苯，塔底流股的流率为512kg/h。

(a) 画出过程流程图并标上符号。

(b) 计算塔底流股中苯和甲苯的流率。

(c) 塔底流股中苯的质量分率是多少？

(d) 塔底流股中苯的摩尔分率是多少？

12. 有两个贮罐，第一个为5%乙醇水溶液，第二个为25%乙醇水溶液。要称取每种溶液各多少才能配制含12wt%的乙醇水溶液250kg？

13. 草莓中15%为固体，85%为水。为制作草莓酱，把压碎的草莓和糖以45:55的比例混合，加热混合物，蒸发水，直到剩余物含1/3的水。制作1磅草莓酱需要多少磅草莓？

14. 含25%颜料、其余为水的颜料混合物售价为6.00美元/kg，含10%颜料的混合物售价3.50美元/kg。如果颜料零售商生产一种含15%颜料的混合物，要得到10%的利润，他应以多少的价格(美元/kg)出售？

15. 液体水和空气流入一湿润室，水在其中完全蒸发。输入的空气含1mol% H_2O (汽)，20.8% O_2 ，其余为 N_2 ，湿空气含10.0mol% H_2O 。计算湿润200lb-mol/min的输入空气所需的液体体积流率(ft^3/min)。

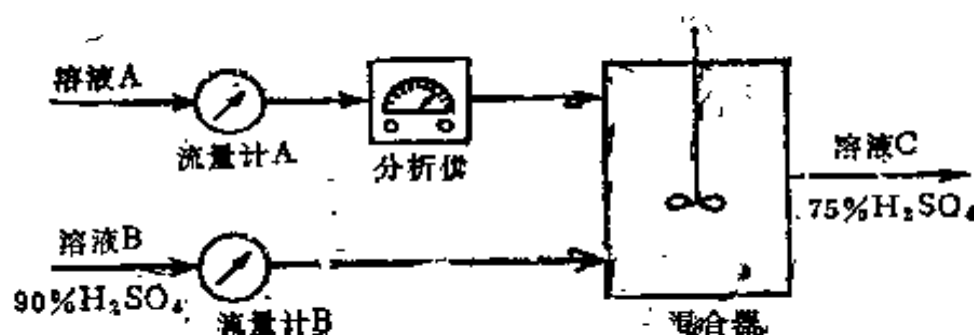
16. 含等量(摩尔基准) H_2 、 N_2 和 H_2O 的气体通过装有氯化钙颗粒的塔，氯化钙吸收97%的水，不吸收其它任何气体。塔填充料最初是干燥的，质量为2kg。连续运行6小时以后，重称颗粒，发现质量为2.21kg。计算进料气体的摩尔流率(mol/h)和产物气中水气的摩尔分率。

17. 每分50毫升的10体积摩尔浓度NaOH水溶液(比重 =

1.37) 与41/h 5体积摩尔浓度NaOH水溶液(比重 = 1.18) 混合。用质量分率和摩尔分率表示最终混合物的组成是什么?

18. 有一种液体, 含75% C_2H_5OH (质量), 其余为水的混合物。然而, 乙醇的价格已上涨, 因此有人认为或许60%的混合物也将是有效的。他手上有一桶300加仑75%的混合物($SG = 0.877$), 又能买到任意数量的40%混合物($SG = 0.952$)。他必须买多少加仑的后一种混合物? *

19. H_2SO_4 稀溶液(溶液A)用含90% H_2SO_4 (质量) (溶液B) 的溶液增浓, 生成75%的溶液(溶液C)。



溶液A的流率和浓度周期性地变化, 于是有必要调节溶液B的流速, 以保持 H_2SO_4 产物的浓度恒定。

流量计A和B, 它们的质量流率(q)对仪表读数(R)的标定图是线性的, 它通过下列各点:

流量计A: $q_A = 150 lb_m/h$, $R_A = 20$

$q_A = 500 lb_m/h$, $R_A = 60$

流量计B: $q_B = 200 lb_m/h$, $R_B = 20$

$q_B = 800 lb_m/h$, $R_B = 60$

* 可能会奇怪, 为什么他不采取加水稀释混合物的简单办法呢? 这有三种可能的原因——猜一猜哪一种是正确的? (1) 他没有想到; (2) 他能这样做, 但题目随之将没有什么趣味; (3) 仅在原稿成书以后才想到, 那时已不能作任何变动。

分析仪校正时, 对数坐标上的 $\%H_2SO_4(x)$ 与直线坐标上的仪表读数(R_x)作图为一条直线; 它通过点($x=20\%$, $R_x=3.0$)和($x=100\%$, $R_x=10.0$)。

(a) 计算增浓300lb/h 55% H_2SO_4 (溶液A)所需溶液B的流率, 和配得的溶液C的流率。(这部分用不到校准数据)

(b) 导出 $q(R)$ 、 $q_B(R_B)$ 和 $x(R_x)$ 的校准式。计算对应于分题(a)中的流率和浓度的 R , R_B 和 R_x 值。

(c) 过程技术员的工作是定时读出流量计A和分析仪的数值, 然后调节溶液B的流率到所需值。导出用 R_A 和 R_x 表示 R_B 的式子, 以供技术员使用并把分题(b)的数值代入进行核对。

20. 天然气(A)含85mol% CH_4 , 10% C_2H_6 和5% C_3H_8 ; 第二种气体(B)含89mol% C_3H_8 和11% C_2H_6 ; 第三种气体(C)含94mol% C_2H_6 和6% CH_4 。

(a) 要得到100mol含等量 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 的混合物, 需混合多少mol A、B和C?

* (b) 甲烷、乙烯、乙烷与原料气A、B和C混合后, 生成组成不同的混合物。令 n_P 为所需产物的摩尔数, x 和 y 为气体中甲烷和乙烯的摩尔分率。导出 n_A 、 n_B 和 n_C , 即生成指定混合物所需每种原料气摩尔数的一系列方程; 然后编出读入 n_P 、 x 和 y 的程序, 计算并打印出 n_A 、 n_B 和 n_C 。最后, 使用程序计算出生成(i) 100mol含等量 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 混合物, (ii) 250mol含93mol% CH_4 和7% C_2H_6 混合物所需的 n_A 、 n_B 和 n_C 值。说明(ii)的答案。

21. 含20%水的湿糖送入干燥器, 可除去75%的水。

(a) 以100kg进料为基准, 计算离开干燥器的湿糖中干糖的质量分率。

(b) 计算(除去 H_2O kg/离开干燥器湿糖kg)之比。

(c) 如果1000吨/天湿糖加入干燥器, 要达到完全干燥, 还须从出口的糖中除去多少水, 如果干糖的售价为25美分/磅, 预期收入为多少?

22. 通过加入浓酸(90% H_3PO_4 , 5% H_2SO_4 和5% H_2O) 浓缩含30mol% H_3PO_4 的废酸。如果容器中有1000kg稀酸, 浓缩加入的速率是100kg/min, 要使酸的浓度达到75% H_3PO_4 , 要花费多少时间? 最终分析和称重的结果是什么?

23. 甲烷和空气(79mol% N_2 , 21% O_2) 的混合物只有在甲烷的摩尔百分数为5%到15%之间时, 才有自燃的可能(见10-6c节)。在空气中含9mol% CH_4 的混合物以700kg/h的速率流动, 并用空气稀释, 使甲烷的浓度减低至可燃极限。计算所需空气的流率(kmol/h)。(提示: 已知进料混合物的质量流速和摩尔组成, 并回忆3-3b节)

24. 某气缸(气缸A)含有10mol% N_2 和90% H_2 , 第二个气缸(气缸B)含有50mol% N_2 和50% H_2 。计算生成含25mol% N_2 的1000lb_m/h气体所需气体A和B的摩尔流率(lb-mol/min)。(见题23末的提示)

25. 以150kg/min流动的空气(21mol% O_2 , 79% N_2) 加纯氧提高氧浓度, 可作为医疗用的氧气。产物气体必须含40% O_2 (质量)。计算:

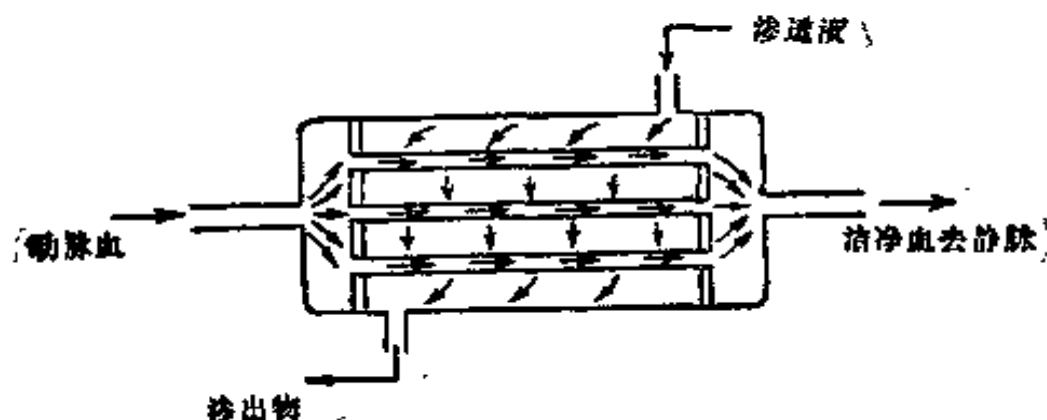
(a) 纯氧进料的质量流率。

(b) 如果该气体的体积流率是2.5m³/s, 产物气体的密度多大。

26. 去燃烧反应器的进料含8mol% CH_4 。为了得到这种

进料, 含85wt%CH₄和15wt%C₂H₆的天然气与空气混合, 空气含21mol%O₂和79mol%N₂。计算(mol天然气/mol 空气)之比。

27. 人工肾是一种能从血中除去水和代谢废物的装置(见第一章的例3)。在这样一种有纤维结构的血透析器装置中, 血从动脉流过一束空心醋酸纤维内部, 由水和各种溶盐组成的透析流体在纤维管的外部流过。水和代谢废物——主要是尿素, 肌酐, 尿酸和磷酸根离子——通过纤维壁进入透析流体, 提纯的血重又回到静脉。



假定在透析期间的某些时刻, 动脉血和静脉血的状态如下,

	动脉血(进入)	静脉血(流出)
流速	150.0ml/min	149.2ml/min
尿素浓度 (H ₂ NCONH ₂)	1.90mg/ml	1.75mg/ml

(a) 计算尿素和水从血中除去的速率。

(b) 如果透析流体以1500ml/min的速率进入, 计算排出的透析液中尿素的浓度(忽略尿素的体积)。

(c) 假定想使病人最初的尿素值2.7mg/ml降低至最终的1.1mg/ml。如果总血体积是5升, 尿素除去的平均速率即为分题(a)中求得的值, 病人需透析多长时间?(忽略由于除

去了渗析器中的水而减少的总血体积)

28. 在鞣革厂, 用热水萃取地面碎木中的红树皮。原来的树皮含4%水分、37%鞣酸和23%可溶的非鞣酸物, 从萃取器中除去的残渣(用过的树皮)含62%水分、2.8%鞣酸和0.9%可溶的非鞣酸物。在原来的树皮中有多少百分数的鞣酸留在渣滓中未蒸馏出?

29. 到再沸器的液体进料速率为115 kg/h, 75%的液体被蒸发。氯苯(CB)是进料中最易挥发的组分, 预料在蒸气产物流股中CB的质量分率 y_{CB} 3.5倍于液体产物中的质量分率 x_{CB} 。计算 x_{CB} 对进料中CB的质量分率之比。

30. 含10%NaCl和80% H_2O (质量)的溶液以25吨/时的流率连续输入蒸发器。在蒸发过程中, 水从溶液蒸出, NaCl被结晶出来, 并从残留的液体中滤出。离开蒸发器的浓缩液含50%NaOH、2%NaCl和48% H_2O 。计算(a)每小时蒸发的水的磅数, (b)每小时析出的盐的磅数, (c)每小时离开蒸发器的浓缩液的磅数。

31. 进入吸收塔的气体含15.0 mol% CS_2 , 17.8% O_2 和 67.2% N_2 。大部分 CS_2 被从塔顶加入的液体苯吸收。进入的被体苯有一部分蒸发, 并以气态离开塔顶。如果离开吸收塔的气体含2% CS_2 和2%苯, CS_2 的回收率是多少?

32. 在工厂中通过管道来输送过程物料, 管子的直径常为几英尺, 制造这样的流量测量仪表, 如转子流量计和孔板流量计是困难的或者是不可能使用的。在这种管子中测量流速的方法是指示剂稀释法, 即一种易于测量的物质(示踪剂)的连续流股以已知速率注入过程流股。过程流股的流率越大, 注入点下游的示踪剂浓度越低。

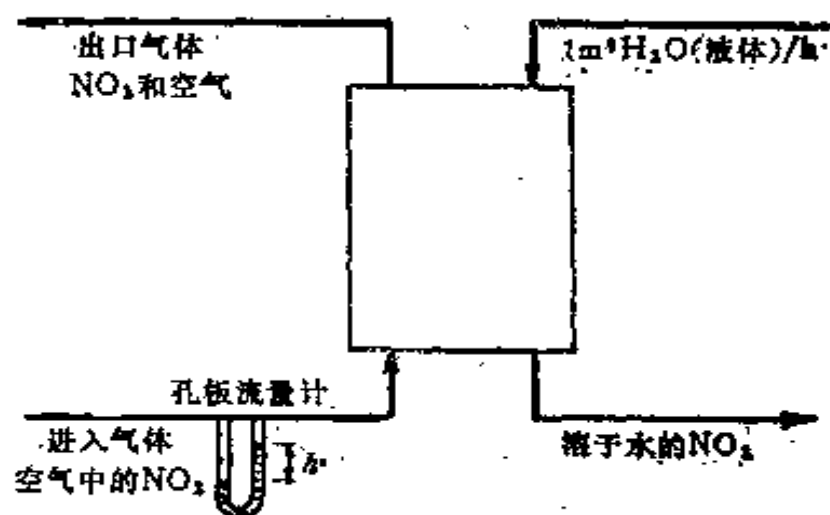
含1 mol% CO_2 、其余为甲烷的天然气流股流过管道。每

分钟 50 千克 CO_2 注入管道，发现该点气体下游的气流含 $1.7\text{mol}\%\text{CO}_2$ 。计算天然气的摩尔流率。

33. 变更一下指示剂稀释技术可用于测量血的总体积。将已知量的示踪剂注入到血流中，并均匀地散布于循环系统。然后抽取血样，测量样品中示踪剂浓度，由测得的浓度〔如果没有示踪剂通过血管壁渗漏的话，则所测的浓度等于（注入的示踪剂）/（血的总体积）〕就能用于确定血的总体积。

在这样一个实验中，含 $5\text{mg}/\text{l}$ 染料的 0.6cm^3 的溶液注入到成年人的动脉中。大约 10 分钟以后，当示踪剂有足够的时间均匀地分散到血流中后，就抽取血样并放置在分光光度计的样品室中。一束光通过样品室，分光光度计测量出透过光的强度，并显示溶液吸收率（此量随被样品吸收的光量而增加的值），其值是 0.18。吸收率 A 对示踪剂浓度 C (mg 染料 / l 血) 的校准曲线是一条通过原点和点 ($A = 0.9, C = 3\mu\text{g}/\text{l}$) 的直线。从这些数据测定病人的血的总体积。

34. 含 NO_2 的空气鼓泡通过洗涤塔，水以 $1\text{m}^3/\text{h}$ 的速率进入该塔。水吸收大部分的 NO_2 ，而不吸收空气。



进料气体的体积流率用孔板流量计测定，用水银差压计测量

孔板两端的压差。对该流量计的标定数据列表如下：

$h(\text{mmHg})$	$\phi(\text{m}^3/\text{h})$
100	142
200	204
300	247
400	290

进料气体的摩尔密度可由下式求得：

$$\rho\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) = \frac{12.2P(\text{atm})}{T(\text{K})}$$

式中 P 和 T 是气体的绝对压力和温度。一种电化学测试仪器用来测量进口和出口气体流股中 NO_2 的浓度，样品气中的 NO_2 被溶液吸收。该溶液两端接上固定电压，气体中 NO_2 的摩尔分率从所产生的电流可以求得。分析仪的标定曲线在 $y(\text{mol NO}_2/\text{mol 总量})$ 对 $R(\text{分析仪读数})$ 的半对数图上是一条直线，它通过点

$y(\text{对数坐标})$	$R(\text{直角坐标})$
0.00166	20
0.1107	90

得到下列数据，

$$\left. \begin{aligned} T &= 75^\circ\text{F} \\ P &= 150\text{psi} \\ h(\text{孔板流量计}) &= 210\text{mm} \\ R(\text{NO}_2\text{分析仪}) &= 82.4 \\ R(\text{NO}_2\text{分析仪}) &= 11.6(\text{出口气体})/ \end{aligned} \right\} (\text{进料气体})$$

(a) 在对数坐标纸上画出 ϕ 对 h 的图，求出孔板流量计校正公式。

(b) 求 NO_2 分析仪校正式。

(c) 画出过程流程图并标上符号。

(d) 计算液体流出物料中 NO_2 的摩尔分率。(忽略随气流带出的少量水)

(e) 每小时有多少 NO_2 从进气中被除去?

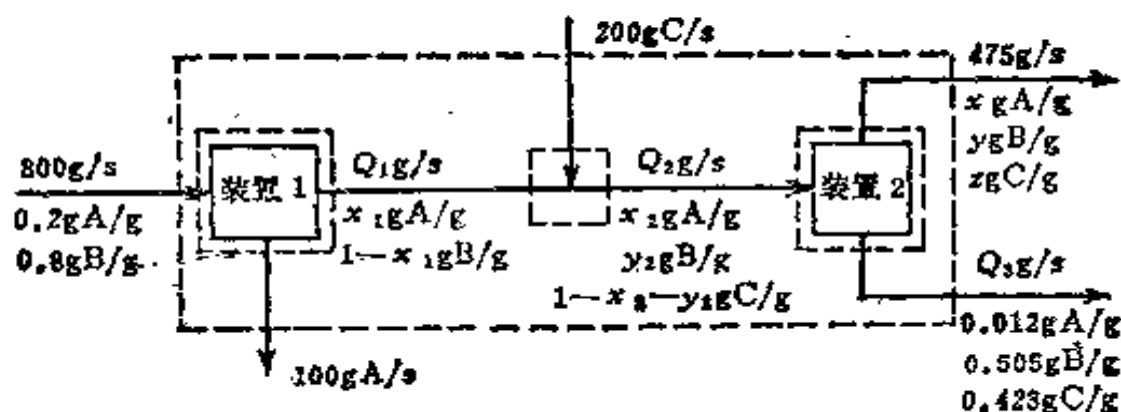
*35. 考虑题34中所叙述的 NO 吸收塔。

(a) 推导出一种算法 (一系列方程), 当 $h(\text{mmHg})$ 、 $P(\text{psi})$ 、 $T(^{\circ}\text{F})$ 、 $R_{\text{进口}}$ 、 $R_{\text{出口}}$ 值一定时, 为了使产物溶液中溶解的 NO_2 的摩尔分率 $[x(\text{kmolNO}_2/\text{kmol})]$ 达到一定大小, 所需加进水的流速 $Q(\text{m}^3/\text{h})$ 应多大?

(b) 写出读入 h 、 P 、 T 、 $R_{\text{进口}}$ 和 $R_{\text{出口}}$ 值, 打印出这些值的计算机程序, 然后读入 x 值, 计算 Q , 打印出 x 和 Q , 回过头来再读入新的 x 值, 等等。如果读入的值 $x=0.0$, 则终止该程序。

(c) 通过读入 h 、 P 、 T 、 $R_{\text{进口}}$ 和 $R_{\text{出口}}$ 的值和题34中所求得的 x 值来检验该程序。然后计算, 当进口和出口气体参数相同时, 得到 $x=0.01, 0.05, 0.1$ 和 0.2 时所需的进口水流速。

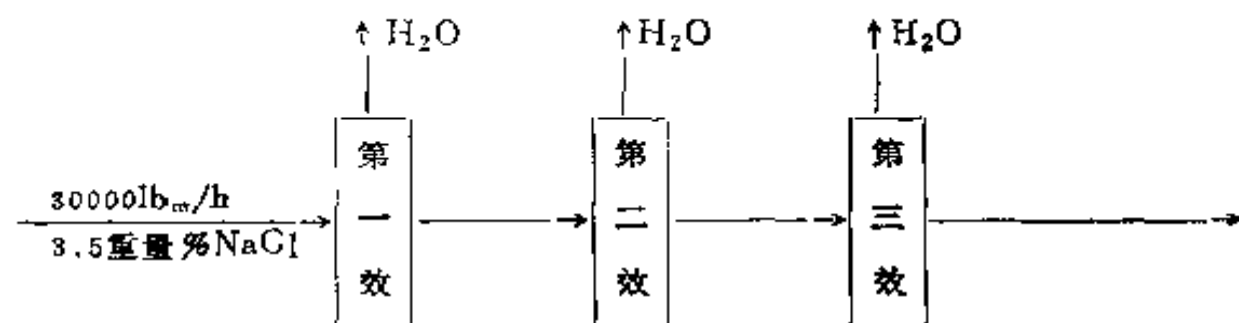
36. 下图是稳态、二设备过程的标有符号的流程图, 图上所示的边界线表示能作衡算的分体系。说明每个分体系能作衡算的最多数目, 以及为求出未知过程变量所作衡算的顺序



* 计算机题

序。(见例5-4-1)

37. 蒸发器是一种使溶液与蒸汽接触的设备。蒸汽加热溶液并蒸发掉部分溶剂，留下较浓的溶液。多效蒸发器是一组溶液依次通过、互相连接的蒸发器(称为效)，在每个设备中溶液变得更浓一些。三效蒸发器用于含 3.5wt% 盐的海水的淡化(在本题中盐可以假设为全部是NaCl)。每小时3万磅海水输入到第一效蒸发器。过程简图如下。

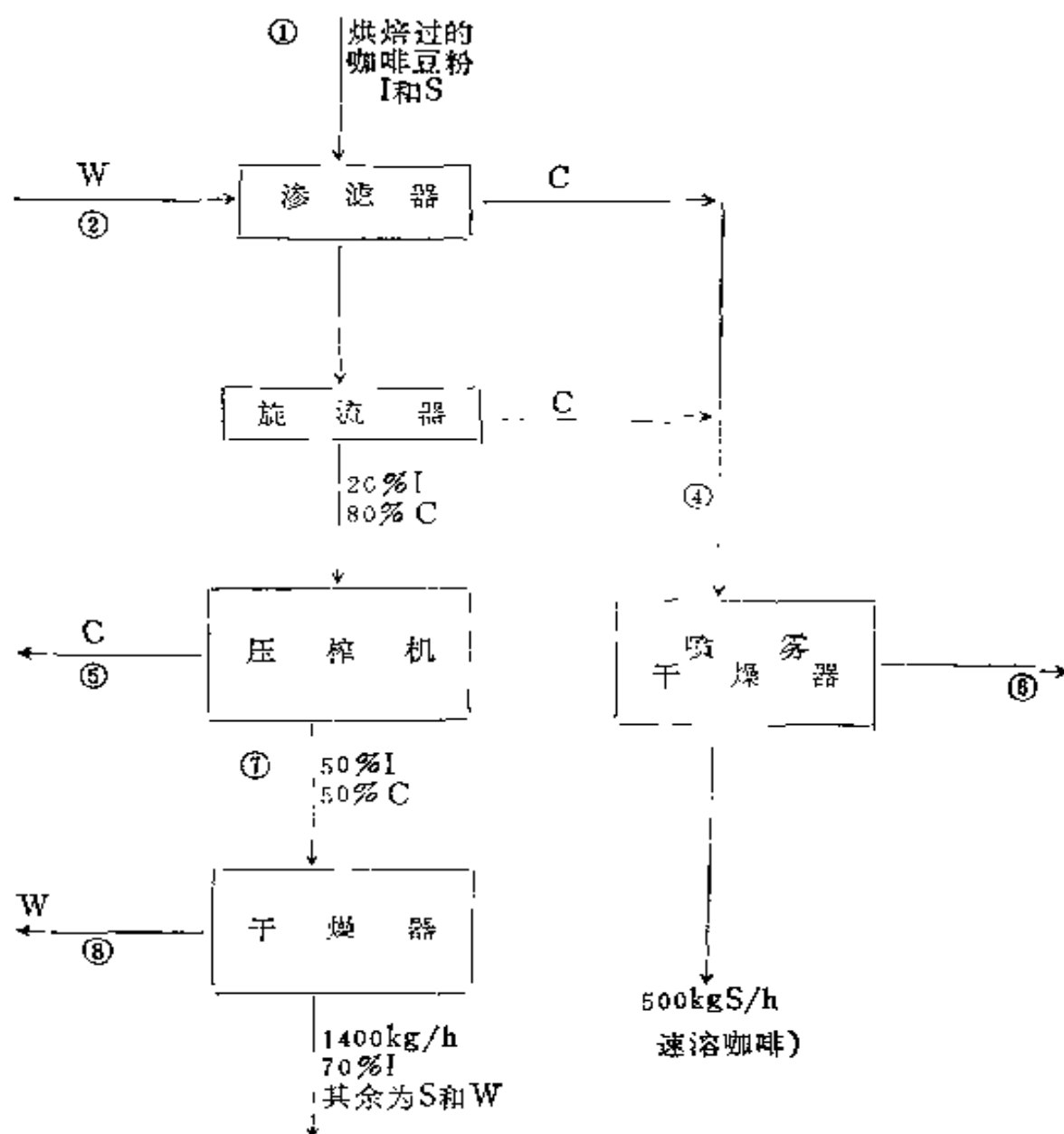


离开三效蒸发器的溶液的组成用电导探则仪测定，对溶液中NaCl的摩尔分率的读数进行标定，得到读数为0.01593。在每效蒸发器中大约蒸发掉同量的水。计算每效蒸发器中的蒸发速率以及离开二效蒸发器的溶液中NaCl的重量百分数。

(注意：在工业多效蒸发器中，从第 n 效蒸发器中出来的蒸汽股通过并供给热量给第 $(n-1)$ 效蒸发器，这与从外界把蒸汽引入过程来加热每效蒸发器相比，使过程更为经济。同样，用来使海水脱盐的工厂化的蒸发器可以有12效或更多效。)

38. 咖啡豆有可溶于水和不溶于水的组分。速溶咖啡是在大的渗滤器中把可溶部分溶于沸水而生产的(即提炼咖啡)，再把咖啡送入喷雾干燥器使水蒸发，留下可溶咖啡的干粉。咖啡豆中的不溶部分(渣滓经过几次干燥操作，干渣可以烧掉，或者作为填地材料。在干燥的第一级操作中，已除去渣滓

的溶液输入干燥喷雾器，加入到渗滤器的流出物中。该过程的流程图如下所示。符号S和I表示咖啡豆中可溶和不可溶的

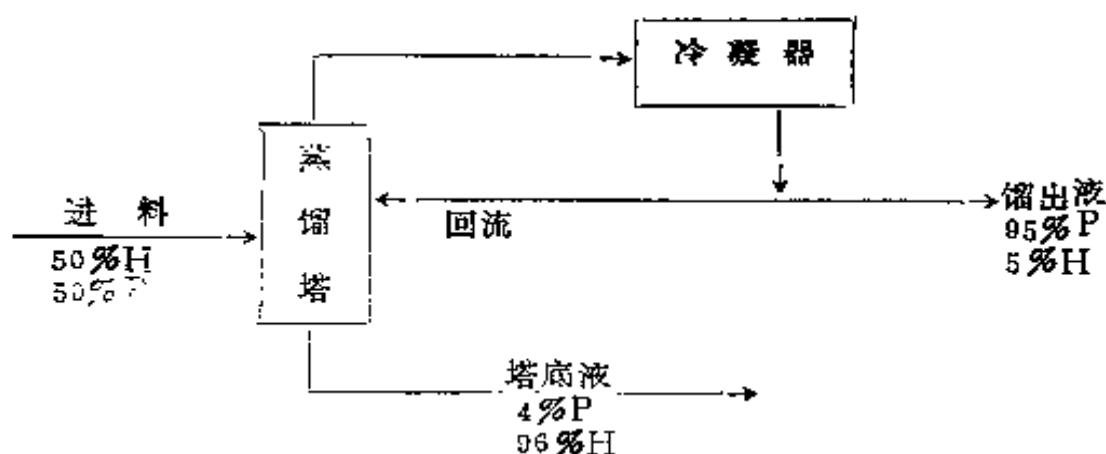


组分，W表示水，C则是含35% S和65% W(质量)的溶液。

(a) 计算流股1到8的每一股的流率(kg/h)。

(b) 如果从压榨机来的液体流出物能输入喷雾干燥器而不影响产品的味道，速溶咖啡生产速率的百分数将增长多少？

39. 某塔设计来分离含50%己烷(H)和50%戊烷(P) (质量)的混合物。塔顶产物流股含95%戊烷,塔底的含96%己烷。离开塔顶的流股被冷凝,部分冷凝流股作为回流重新回到塔中,其余部分作为产品取出。回流比 $\left[\frac{\text{回流液的质量}}{\text{蒸馏产物的质量}} \right]$ 等于0.6。



(a) 计算每千克进料所生成的馏出物和塔底产物的千克数。

(b) 计算(kg输入冷凝器/kg进入蒸馏器)的比值。

(c) 如果进料流股的摩尔流率是100kmol/h, 计算每种产物流股的质量流率。

40. 鲜桔汁含12%固体,其余是水,而浓缩桔汁含42%固体。最初用于浓缩的是单一蒸发过程,但是桔汁中易挥发的成分随水而逸散,留下的浓汁味道平淡。现代工艺通过使部分鲜桔汁由蒸发器旁路的方法解决了这个问题;进入蒸发器的桔汁浓缩到含58%固体,产物和旁路的鲜桔汁混合后达到所要求的最终固体浓缩量。

(a) 计算每100kg输入过程的鲜桔汁所生产的浓桔汁的数量,以及蒸发器旁路的进料分率。

(b) 蒸发器旁路的鲜桔汁中包含了提供味道的易挥发成

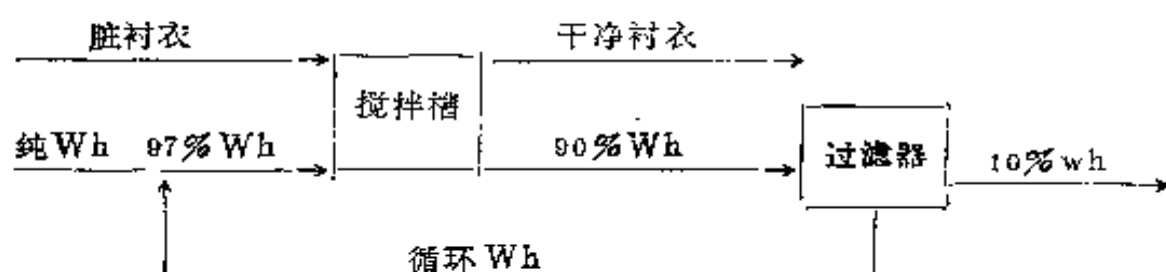
分。如果浓缩到90%固体而不是58%，可使最终产物中有更多的这种成分；然后旁路更大分率的鲜桔汁，从而可以得到味道更好的产物。这个建议有无缺点？

41. 将例5-5-1中所描述的那种类型的蒸发-结晶过程，用于从硫酸钾水溶液中得到固体盐。加入过程的新鲜进料含18.6wt% K_2SO_4 。湿滤饼由固体 K_2SO_4 结晶和40 wt% K_2SO_4 溶液组成，比值为(10lb_m 晶体/1lb_m 溶液)。浓度也为40%的滤液循环回去与新鲜进料汇合；进入蒸发器水的42.66%被蒸发。蒸发器的最大能力是蒸发100lb_m 水/min。

(a) 计算固体 K_2SO_4 的最大生产速率，以及为达到该生产速率，新鲜进料的供给速率和(1lb_m 循环/1lb_m 补充进料)的比值。

(b) 计算当过程达到其最大能力的75%时，进入结晶器的流股的组成和进料速率。

42. 下图是洗衣服务公司的衬衫洗净过程图。衬衫在一



含Whizzo(一种性能优异的洗净剂)的搅拌桶中浸湿，然后绞出并送往漂洗工段。Whizzo污液送入过滤器，把大部分污物除去；清洁的洗净剂循环加入纯Whizzo流股中，混合流股又作为进料去清洗桶。

数据：1. 每100lb_m脏衬衫含2lb_m污物。

2. 洗涤能除去95%的污物。

3. 对每100lb_m的脏衬衫，要用去25lb_m Whizzo，其中22

lb_m回到桶中。

4. 进入桶的洗净剂含97% Whizzo, 进入过滤器的洗净剂含90% Whizzo。离开过滤器的湿污物含10% Whizzo。

(a) 每100lb_m脏衬衫必须供应多少纯Whizzo?

(b) 循环流股的组成是什么?

43. 对由元素生成氨的反应, 计算下列量:

(a) 反应物和产物的化学计量系数。

(b) N₂对H₂化学计量比。

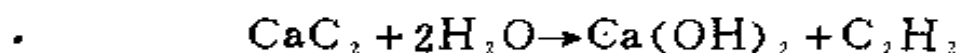
(c) (molNH₃生成)/cmolN₂反应)。

(d) (lb_mH₂反应)/(lb-molNH₃生成)。

(e) 反应生成150kmolNH₃所需的N₂和H₂的kmol。

(f) 如果20lb_mN₂完全反应, 生成NH₃的lb_m数和起反应的H₂的lb_m数。

44. 碳化钙与水反应生成乙炔。



计算下列量:

(a) 各个反应物和产物的化学计量系数。

(b) (lb-molH₂O消耗)/(lb-molC₂H₂生成)。

(c) 生成100molC₂H₂所需的CaC₂和H₂O的mol。

(d) 对应于产量20000kgC₂H₂/天, H₂O的消耗速率(kg/h)。

45. 一氧化碳与氧燃烧生成二氧化碳。每小时100mol的各种反应物输入反应器。求:

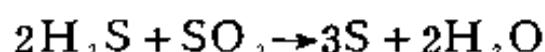
(a) CO对O₂的化学计量比。

(b) 有限反应物。

(c) 过量反应物的过量百分数。

46. 含H₂S和惰性气的某流股, 与另一纯SO₂流股输入硫

回收反应器，发生反应



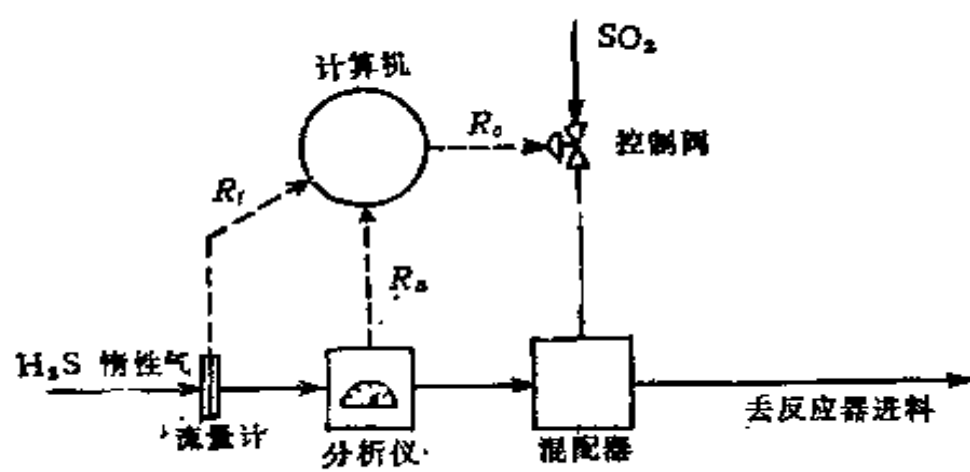
调节进料速率，使混合进料中 H_2S 对 SO_2 之比保持为化学计量比。

(a) 如果第一股股含有85mol% H_2S ，并以400kmol/h的速率进入设备， SO_2 的摩尔流率须是多少？

*(b) 需要利用微计算机自动调节 SO_2 流速。 H_2S 流股的流速用电子流量计测定，其输出信号 R_f 与摩尔流率 q 成正比：100kmol/h的流率所得信号为 $R_f = 20\text{mV}$ 。该流股中 H_2S 的摩尔分率用自动分析仪测定，其输出信号为 R_a 。该分析仪的标定数据如下：

$R_a(\text{mV})$	0	20	40	60	80	100
$x(\text{molH}_2\text{S}/\text{mol总量})$	0.00	0.14	0.32	0.63	0.89	1.00

计算机输出一个电压信号 R_c ，给 SO_2 管线上的流率控制阀 R_c ， R_c 与 SO_2 流率之间的关系是成正比的，对应于100kmol/h的摩尔流率的信号 $R_c = 50\text{mV}$ 。



* 计算机题

写出根据 R_f 和 R_o 的规定(输入)值, 计算 R_o 值的Fortran程序。利用两点线性内插法, 由校正数据, 求出与 R_o 规定值相对应的 H_2S 摩尔分率(见第四章题2)。利用分题(a)中的流率和组成数据, 检验该程序。

47. 在间歇反应器中, 苯和氯气反应生成氯苯和氯化氢; 最初有120kg苯和过量20%的氯, 当反应终止时, 还留下30kg苯。

- (a) 最初有多少kg氯?
- (b) 苯的转化率是多少?
- (c) 产物的摩尔组成是什么?

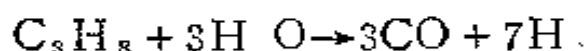
48. 乙烷脱氢可以生成乙烯, 反应是



假定100lb-mol乙烷加入到间歇反应器, 转化率为75%。计算最终产物气体的下列参数。

- (a) 总摩尔数。
- (b) 乙烯对氢的摩尔比。
- (c) 平均分子量。
- (d) 乙烯的质量分率。

49. 丙烷和蒸汽的催化反应生成含CO、 H_2 的燃料气



以200mol/min的速率流动的丙烷流股与50%过量蒸汽混合, 反应器中转化率达65%。计算产物中氢的摩尔分率。

50. 反应 $C_2H_4 + HBr \rightarrow C_2H_5Br$ 在连续反应器中进行。分析产物流股, 发现含50mol% C_2H_5Br 和33.3% HBr 。去反应器的进料只含 C_2H_4 和 HBr 。计算有限反应物的转化率和其它反应物的过量百分数。

51. 硫和空气(21mol% O_2 , 79% N_2)燃烧生成 SO_2 , 在另

一个设备中 SO_2 氧化生成 SO_3 。

(a) 计算每输入1mol硫，全过程理论上需氧的摩尔数。这相当于多少摩尔空气？

(b) 假定空气以超过理论需要量25%的速率输入燃烧炉，并假定燃烧反应是完全的，但氧化反应仅进行至 SO_2 的转化率为90%。计算离开氧化反应器气体的摩尔组成(各组分的摩尔分率)。

52. 在生产氯的Deacon过程中， HCl 和 O_2 反应生成 Cl_2 和 H_2O 。足量的空气(21mol% O_2 , 79% N_2)输入反应器，提供了过量30%的氧， HCl 的转化率为70%。计算：

(a) 产物流股的摩尔组成。

(b) 如果产物气体中全部的水都冷凝下来，在余留气体中 Cl_2 的摩尔分率。

53. 某工厂由甲醇和氧反应生成甲醛和水，每年生产500万千克醛，开工350天，每天生产24小时。输入反应器的氧与输入甲醇相比超过所需理论量25%，甲醇的总转化率为95%。计算所需氧的输入速率(kg/h)。

54. 含5%S(重量)的煤，以1250lb_m/min的速率在锅炉中燃烧。煤中全部的硫氧化为 SO_2 ，产物气体送往洗涤塔除去大部分 SO_2 ，洗涤后的气体再从烟囱中排出。环保署的规定要求烟气内不超过0.018lb_m SO_2 /lb_m燃烧的煤。为了要符合这个规定，在烟囱上安装了流量计和 SO_2 分析仪的探测器。得到下列数据：

被洗涤气体的体积流率 = 2867ft³/s

SO_2 分析仪读数 = 37

SO_2 分析仪标定数据如下表。

(a) 把 SO_2 浓度(lb_m/ft³)和分析仪读数关联起来的方程

C(gso ₂ /m ³ 气体)	读 数 (在0~100刻度上)
0.30	10
0.85	28
2.67	48
7.31	65
18.2	81
30.0	90

是什么?

(b) 燃烧1磅煤能得到多少体积的洗涤气(ft³)?

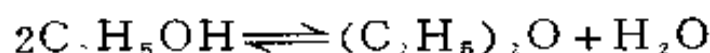
(c) 符合环保署规定吗?

(d) 炉中生成的SO₂, 有多少百分数在洗涤塔中被除去?

55. 工业上由乙烯水化生产乙醇:



部分产物由副反应转化为二乙醚

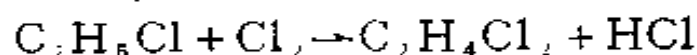


反应器的进料含53.7mol% C₂H₄, 36.7% H₂O, 其余为惰性气体。乙烷转化率为5%, 以消耗的乙烯为基准的产率为90%。计算反应器输出流股的摩尔组成, 以及乙醇生成对醚生成的选择性。

56. 在连续反应器中乙烷被氯化:



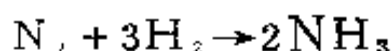
即使供应过量的乙烷, 还是有部分氯乙烷产物进一步被氯化:



基本上所有的氯都消耗完了; 乙烷的转化率是13%, 所要的一氯乙烷的选择性是93:7。在每生成100mol的 C₂H₅Cl 产物

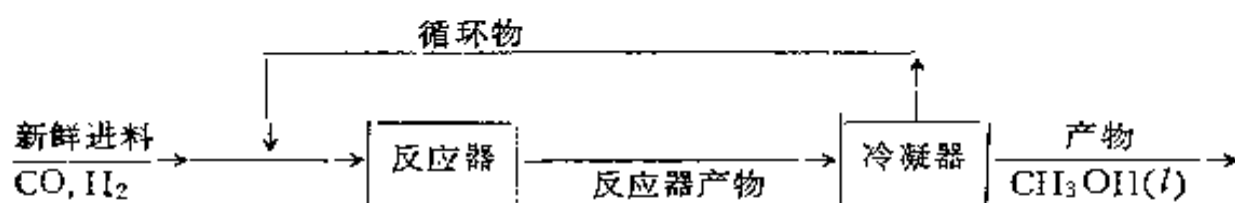
流通股中，计算各种物质的摩尔数。

57. 在氨的生产中



反应物以化学计量比加入。单程转化率为25%。生成的氨被冷凝并从反应器中全部除去，未反应的N₂和H₂仍按化学计量比与新鲜进料混合循环。循环比(kg循环/kg新鲜进料)是多少？

58. 一氧化碳和氢反应生成甲醇。离开反应器的那部分甲醇被冷凝，未消耗的CO和H₂以及未冷凝的CH₃OH循环回到反应器。



到反应器。反应器流出物以275mol/min的速率流出，它含有10.6wt% H₂，64.0wt% CO和25.4wt% CH₃OH。在循环流通股中甲醇的摩尔分率为0.004。计算新鲜进料中CO和H₂的摩尔流率，以及甲醇的生成速率。

59. 甲烷和氯反应生成氯甲烷和氯化氢。



产物一旦生成，氯甲烷还可进一步氯化生成二氯甲烷(CH₂Cl₂)，氯仿(CHCl₃)以及四氯化碳(CCl₄)。

在氯甲烷生产过程中，甲烷和氯以摩尔比5:1加入反应器（这个比值商是为了把多次取代反应减到最少）。可以认为氯的单程转化率为100%。产物中CH₃Cl对CH₂Cl₂的摩尔比为4:1，忽略CHCl₃和CCl₄的生成量。冷却产物气体，冷凝CH₃Cl和CH₂Cl₂，然后在蒸馏塔中将它们分离。离开冷凝器的气体进入洗涤塔，HCl在塔中被吸收。离开洗涤塔的气

体可以考虑为纯甲烷，再循环回到反应器。

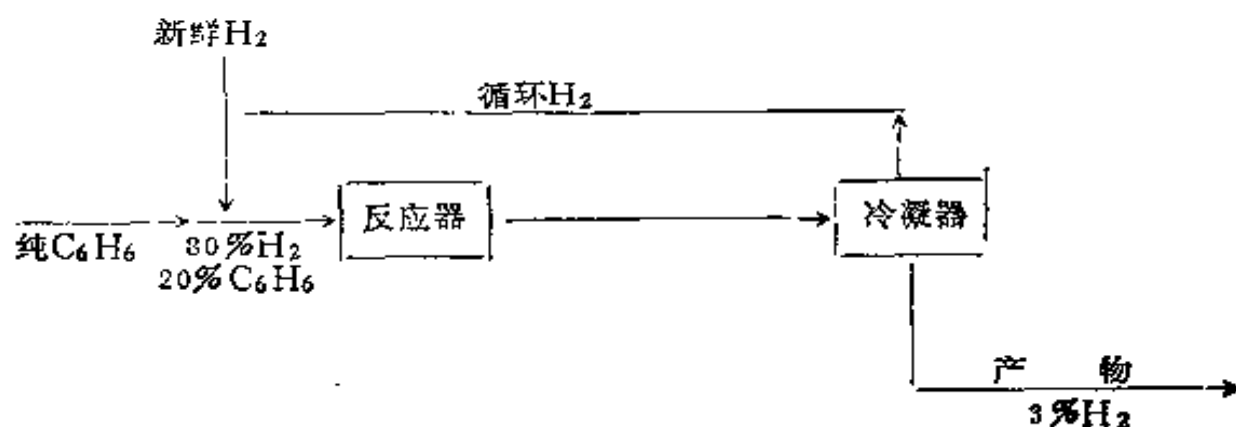
对于 $1000\text{kgCH}_3\text{Cl/h}$ 的生成速率，计算

(a)新鲜进料的流速和摩尔组成。

(b)洗涤塔中 HCl 除去的速率。

(c)循环流股的摩尔流率。

60. 苯直接加 H_2 转化为环己烷 (C_6H_{12})。工厂产量为 100lb-mol/h 的环己烷。输入过程的苯有99%反应生成环己烷。进反应器流股的组成为80mol% H_2 和20% C_6H_6 。产物流股含3mol% H_2 。



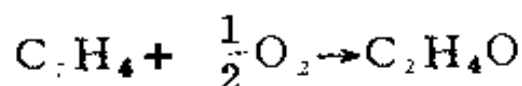
计算：

(a)产物流股的组成。

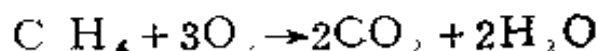
(b) C_6H_6 和 H_2 的进料速率。

(c) H_2 的循环速率。

61. 环氧乙烷由乙烯催化氧化制得。



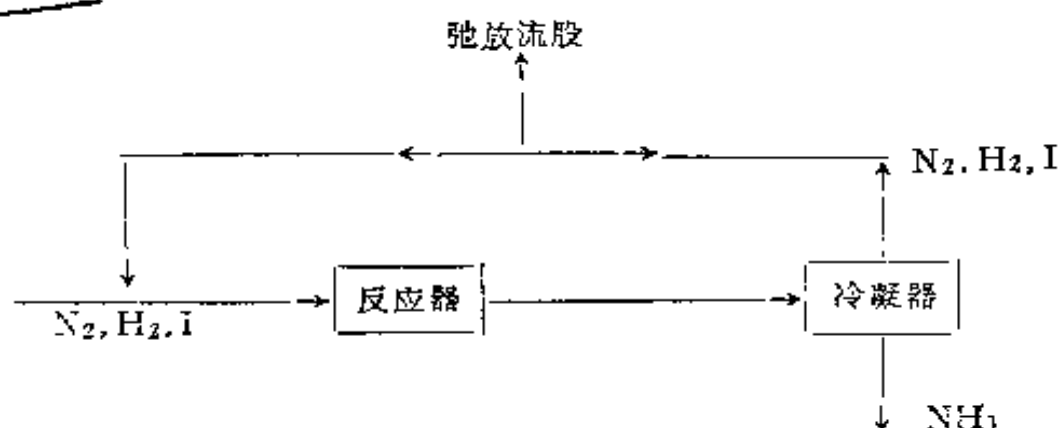
乙烯的燃烧是不希望的副反应



反应器的进料(不是输入过程的新鲜进料)中，每摩尔氧含有

3mol C_2H_4 。反应器中乙烯的转化率为20%，以消耗的乙烯为基准的环氧乙烷的产率为80%。多设备过程用于分离产物， C_2H_4 和 O_2 回到反应器再循环， C_2H_4O 作为产品出售， CO 和 H_2O 则弃去。计算生产1500kg C_2H_4O/h 所需的新鲜进料中， O_2 和 C_2H_4 的摩尔流速。再计算总转化率以及以输入乙烯为基准的总产率。

62.如题57所述的加入氮生产过程中去的新鲜进料，总是含有恒定的少量不反应物例如氩或甲烷。这些惰性物不能冷凝，因此随着未消耗的氮和氨循环。所以这些物料进入过程后，既不离去，也不消耗；如果对此不采取什么措施，体系中惰性气将不断累积，最后将终止运行。为了避免这种情况的发生，从循环管路中设立弛放气排空装置。流程图如下所示。（符号 I 表示全部惰性气）下面是从该过程取得的数据。



(a) 新鲜气进料的摩尔组成：24.75% N_2 ，74.25% H_2 ，1.00% 惰性气。

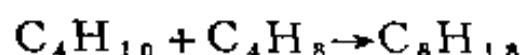
(b) N_2 的单程转化率 = 25%。

(c) 循环流股中惰性气的摩尔百分数 = 12.5%。

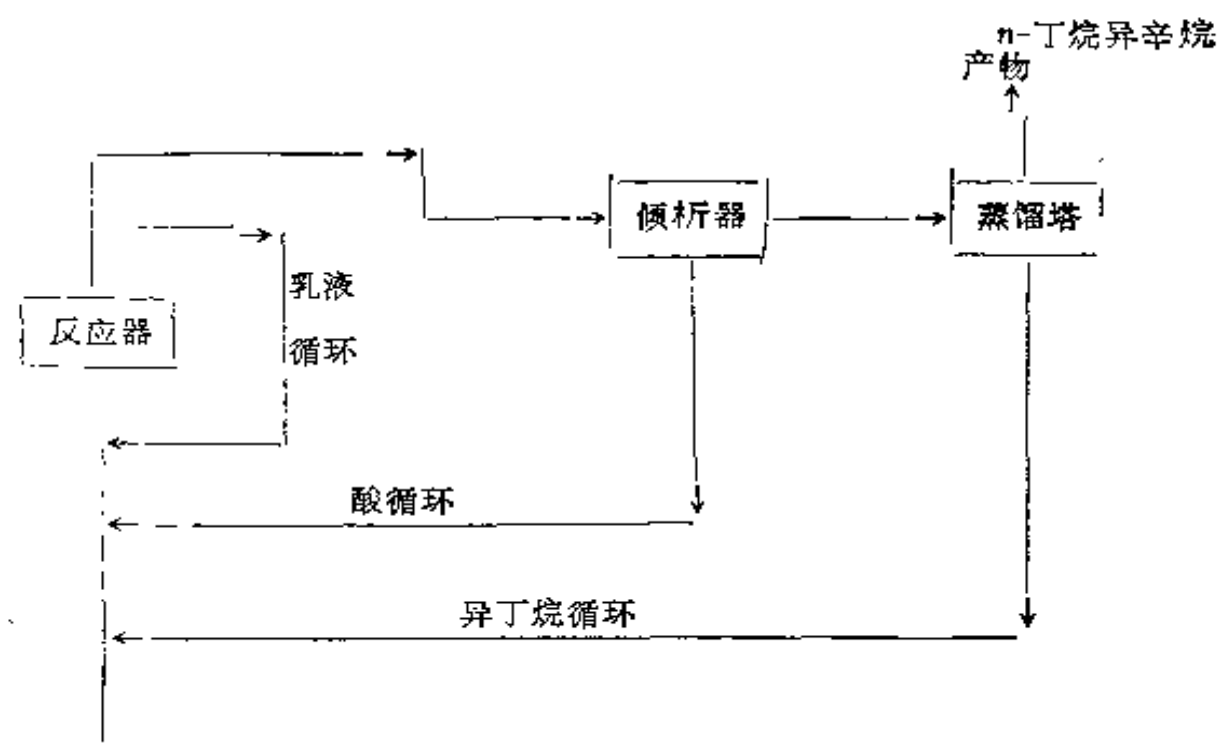
计算 N_2 的总转化率，(mol 吹扫气/mol 补充进料) 比和 (mol 输入反应器/mol 补充进料) 比。

63. 异辛烷是通过丁烯和异丁烷的催化烷基化作用制得

的，反应为



反应是在浓硫酸中，将液态烃乳化而进行的。过程的详细说明如下，



(a) 新鲜气进料为40000lb_m液态烃，具有下列摩尔组成

异丁烷 25.00%， 丁烯 25.00%， 正丁烷 50.00%

(b) 新鲜气进料和从蒸馏塔循环来的异丁烷混合，混合进料为每摩尔丁烯含5.0摩尔异丁烷。

(c) 产物流股充分循环，这样在反应器的进口为每摩尔丁烯含200摩尔异丁烷。

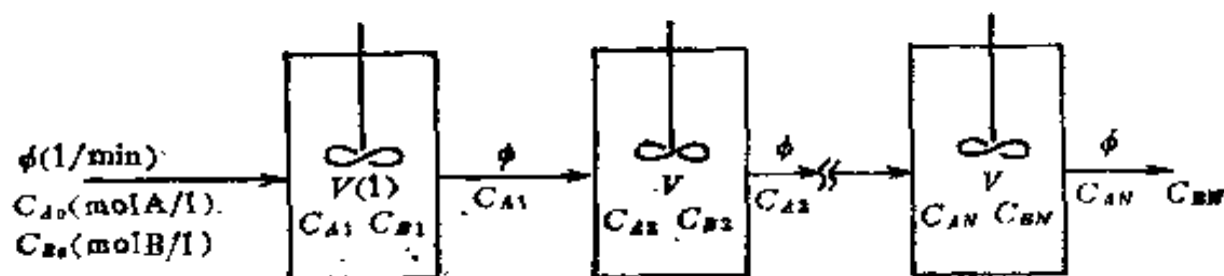
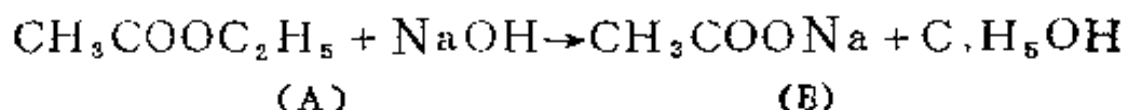
(d) 反应器中的反应进行完全。

(e) 对进入反应器的每1b_m烷烃加21b_m91%（重量）的硫酸。

(f) 使用分馏法是为了在工厂产品中不含有异丁烷。

求产物流股和三种循环流股中,每个组分的量(lb-mol)。

*64. 乙酸乙酯(A)与氢氧化钠(B)进行皂化反应



反应是在稳态下,在一系列搅拌反应器中进行的;第*i*个反应器的输出即为第(*i*+1)个反应器的输入。反应器之间的体积流率恒为 ϕ (l/min),每个反应器的体积是 V (l)。去第一个反应器的进料中A和B的浓度是 C_{A0} 和 C_{B0} (mol/l)。反应器中的物料被充分搅拌均匀,这样反应器中的 C_A 和 C_B 与离开该反应器的流股中的 C_A 和 C_B 相等。反应速度由下式表示

$$v\left(\frac{\text{mol A 或 B 反应}}{\text{min} \cdot \text{l}}\right) = k C_A \cdot C_B$$

式中 k (l/mol·min)是反应速度常数

(a) 写出第*i*个反应器中A的物料衡算,证明它为

$$C_{A,i-1} = C_{Ai} + k\tau C_{Ai} C_{Bi}$$

式中 $\tau = v/\phi$ 是每个反应器的平均滞留时间。然后写出第*i*个反应器中B的衡算式,并把两个衡算式相减,由所得结果证明

$$C_{B,i} - C_{Ai} = C_{B0} - C_{A0} \text{ (全部 } i \text{)}$$

(b) 利用(a)中导得的式子证明

$$C_{A,i-1} = C_{Ai} + k\tau C_{Ai} (C_{Ai} + C_{B0} - C_{A0})$$

* 计算机题

并从该式推导出下面的方程

$$\alpha C_{Ai}^2 + \beta C_{Ai} + v = 0$$

式中 α 、 β 和 v 是 k 、 C_{Ao} 、 C_{Bo} 、 C_{Ai-1} 和 τ 的函数。然后计算写出该方程 C_{Ai} 的解。

(c) 写出计算最后一个反应器的出口, 转化率不小于 x_A 所需的反应器数目的计算机程序。该程序应完成下列各步。

(1) 读入 k , ϕ , V , C_{Ao} , C_{Bo} 和 x_A 的值。

(2) 计算 C_{AF} , 最后一个反应器出口A的最大允许浓度。

(3) 利用(b)中导出的 C_{Ai} 的方程, 计算 C_{A1} , C_{A2} 等。每次计算后, 打印出 C_{Ai} 的值, 并把这个值和 C_{AF} 比较。如果 $C_{Ai} > C_{AF}$, 继续下一个反应器的计算; 如果 $C_{Ai} \leq C_{AF}$, 打印出反应器的数目并终止计算。

(d) 假定反应在20℃时进行, 在此温度 $k = 92.4$, 并且其它过程变量具有如下值:

进料浓度: $C_4H_8O_2(A) = 5\text{g/l}$

$\text{NaOH}(B) = 0.1\text{mol}$

流量: $\phi = 430\text{l/min}$

反应器体积: $V = 200\text{l}$

最小的最终转化率: $x_A = 0.95$

利用上述程序计算所需反应器的数目和乙酸乙酯的最终转化率。(记住: C_{Ao} 和 C_{Bo} 必须用 mol/l 表示)

65. 某气体各组分的百分数(质量)如下:

CH_4 5%, C_2H_4 2%, CO_2 10%, N_2 65%,
 H_2O 18%

计算该气体的湿基和干基的摩尔组成, 以及 $(\text{mol H}_2\text{O} / \text{mol 干气})$ 比。(见例5-7-1)

66. 120磅摩尔 C_3H_8 与 4284 磅摩尔空气一起进入燃烧

炉。计算所供应的过量空气百分数。(见例5-7-2)

67. 某天然气含有85mol%甲烷, 其余是乙烷。如果100 kmol/h该燃料与125%过量空气燃烧, 所需空气输入速率是多少? (见例5-7-2)

68. 3升液态正己烷和4升液态正庚烷混合并和60%过量空气燃烧。有多少摩尔空气输入燃烧炉?

69. 煤气化所产生的可燃气和125%过量空气燃烧。燃料含50molN₂, 其余为一氧化碳和氢。气体样品通过红外分光计, 其输出信号R正比(但非线性关系)于一氧化碳的摩尔分率, 读数 $R = 44.6$ 。

分析仪的标定数据如下:

$x(\text{mol CO/mol})$	0.05	0.1	0.4	0.8	1.0
R	10.0	17.0	49.4	73.6	99.7

可以认为幂函数($x = aR^b$)适用于拟合此标定数据。计算燃料输入速率为250kmol/h时, 所需空气的摩尔流率, 假设除N₂外, CO和H₂均被氧化。

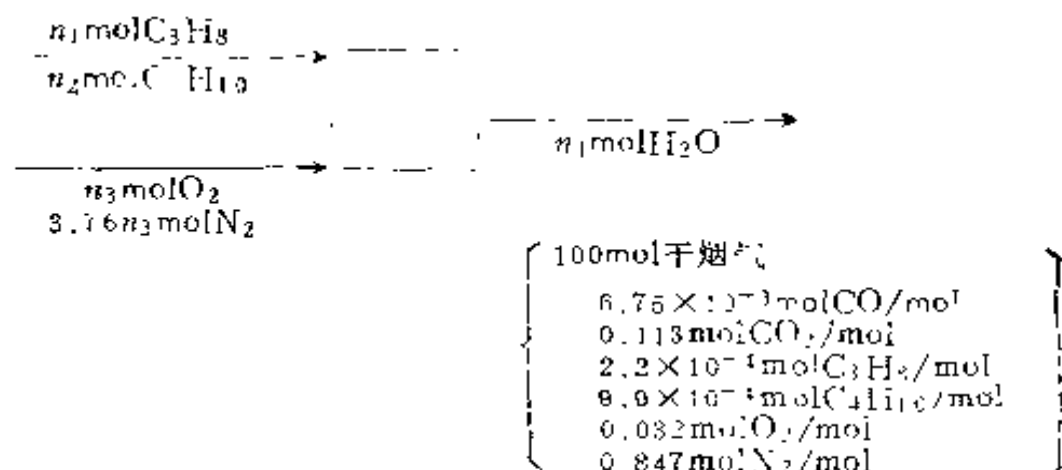
70. 下列流程图表示丙烷和丁烷与空气进行燃烧的过程

(a) 在标该流程图的符号时, 所设的计算基准是什么?

(b) 根据所标的变量, 写出理论O₂需要量, 过量空气百分数, 以及以湿基为基准的烟气中CO₂摩尔分率的表达式。

(c) 确定为求 n_1, n_2, n_3 和 n_4 所写出的衡算式, 弄清楚原子衡算式和分子衡算式之间的差别。(答案写成(1)_____衡

算,为了求解 (1), (2)……等)



71. 丁烷和空气燃烧。如果没有CO生成, 求产物气体的摩尔组成, 假设:

(a) 供应理论量空气, 燃料转化率为100%。

(b) 20%过量空气, 100%的转化率。(见例5-7-3)

(c) 20%过量空气, 90%的转化率。计算干基的燃烧气的组成。

72. 基本上为纯甲烷的某燃气和25%过量空气燃烧。甲烷的转化率为87%, 不生成CO。如果甲烷的进料速率是500 kg/h, 该烟气的摩尔流率是多少?

73. 己烷和过量空气燃烧。分析产物气体, 得到下列干基组成:

N₂ 83.0%, CO₂ 9.1%, O₂ 7.6%, C₆H₁₄ 0.268%

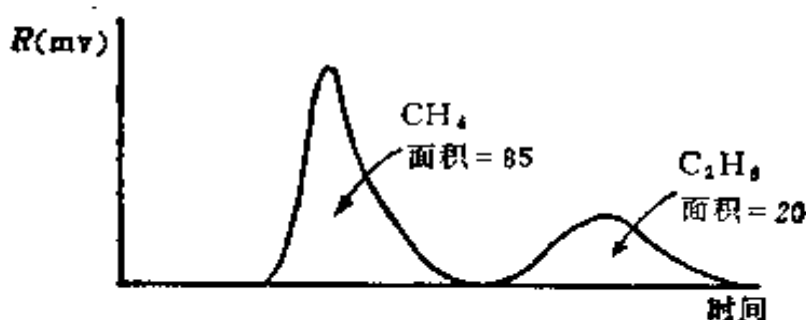
计算进入反应器的过量空气百分数, 以及己烷的转化率。

74. 液态甲醇以10 l/h的速率进入小型供热器, 和过量空气燃烧。分析产物气体, 得到下列干基摩尔百分数: CH₃OH = 0.84%, CO₂ = 7.1%, CO = 2.4%。

(a) 计算甲醇的转化率。

(b) 计算产物气体中水的流率(mol/h)。

75. 用气相色谱仪(GC)和火焰离子化检测器(FID)分析含有甲烷、乙烷和二氧化碳的某气体: GC将组分分离, FID输出的信号正比于样品室中碳氢化合物(非 CO_2)的数量。FID的输出如下。



每个峰下的面积正比于样品中碳原子的数目, 因而1摩尔乙烷可以得到的峰面积两倍于1摩尔甲烷得到的相应的面积。

每分钟 100lb-mol 的气体和 921lb-mol/min 空气燃烧。产物气体的 0.050lb-mol 样品通过一冷凝器, 基本上可以除去全部的水。称量冷凝水, 其质量为 0.1134lb 。分析离开冷凝器的干气体, 发现含有 $11.9\text{mol}\% \text{CO}_2$, 没有 CO 或碳氢化合物。

(a) 计算燃料气中 CH_4 , C_2H_6 和 CO_2 的摩尔分率。

(b) 计算进入反应器的过量空气百分数。

76. 今有一分析含丙烷和丁烷的燃气混合物的任务。这时发现气相色谱仪又坏了, 只得筹备燃烧实验来进行测量。取一定量的气体放入空的小室中, 然后往室中输入空气。从小室的压力能推论出, 空气对燃料的摩尔比是 $31.84:1$ 。再点燃混合物, 使燃烧进行完全, 对产物气样进行奥氏分析。所得干基组成为 $84.8\text{mol}\% \text{N}_2$ 、 $11.4\% \text{CO}_2$ 和 $3.8\% \text{O}_2$ 。燃气中丙烷的摩尔分率是多少?

77. 70mol%丁烷和30mol%氢的混合物与25%过量空气燃烧。丁烷的转化率为80%，氢的转化率为99%；在反应的丁烷中，90%生成 CO_2 ，10%生成 CO ，计算产物气体中水的摩尔分率。

78. 分析煤得知含70wt% C, 20% H, 2% S, 其余为不燃的灰分。煤以5000lb/h的速率燃烧，进炉内空气的进料速率是50lb-mol/min。燃料中全部的灰和6%的碳作为固体渣从炉中清出；剩下的碳以 CO 和 CO_2 的形式逸散在烟气中，煤中的氢氧化成水，硫则形成 SO_2 。 CO_2 对 CO 的生成选择性是10:1。计算烟气中气态的污染物—— CO 和 SO_2 的摩尔分率，以及这些物质的排放速率(lb/h)。

79. 250摩尔的液化石油气含65%丙烷，25%丙烯和10%正丁烷(质量)，与45%过量空气燃烧。丁烷、丙烯和90%的丙烷被消耗，产物中不生成 CO 。

(a) 加入炉内的每种进料组分各为多少摩尔？

(b) 求(mol H_2O /mol干烟气)比，以及干基的烟气中丙烷的摩尔百分数。

80. 煤的组成的确定用工业分析法(方法在下固介绍)成元素分析法，这个方法在第十章题53中介绍。在工业分析法中，煤被磨细并用空气干燥。空气干燥后的煤样还要经过几种操作，每次操作的前后都要称量样品，并记录下来。当样品于105℃在不含氧的气氛中放上约2个小时，失去的重量可确定为湿含量，将这失去的重量加在最初干燥那步中。把样品于925℃放在不含氧的气氛中7分钟，从失去的总重量中扣去失去的水分，剩下的可确定为挥发性物质(主要是有机沥青)。灰分(硅、铝、铁、钙、硫的氧化物和硫酸盐，以及痕量矿物)是当样品在含氧气氛中加热到800℃，直到所有的有机物

都烧完以后剩下的物质。除了水分、挥发物和灰分之外,就是煤中的固定碳了。

(a)利用下列工业分析数据求煤中水分、固定碳、挥发物和灰分的质量百分数。

$$1.207\text{g} \xrightarrow[25^\circ\text{C}, 12\text{h}]{\text{空气干燥}} 1.147\text{g}$$

其余的试验用空气干燥的样品来做。

$$1.234\text{g} \xrightarrow[2\text{h}]{105^\circ\text{C}, \text{N}_2} 1.204\text{g}$$

$$1.347\text{g} \xrightarrow[7\text{min}]{925^\circ\text{C}, \text{N}_2} 0.811\text{g}$$

$$1.175\text{g} \xrightarrow[1\text{h}]{800^\circ\text{C}, \text{空气}} 0.111\text{g}$$

(b)以无灰物为基准,重新计算水分、固定碳和挥发物的百分数。

(c)把所得结果和美国化学工程师手册p9-4上的表9-3所列值进行比较,并提示煤的可能等级。

(d)如果挥发物中C对H的质量比是6:1,计算燃烧1吨这样的煤理论上所需空气的磅数。

81.从燃烧室出来的燃料气组成如下(干基摩尔百分数):

CO_2 10%, CO 5%, SO_2 5%, N_2 80%

燃料中不含氧。燃料的元素组成(各种元素的摩尔百分数)是什么?(见例5-7-4)

82.环保署派你去测量从一个小型发电厂排放的 SO_2 量。你从锅炉烟气中抽取并分析了气样,得到下列组成:75.66% N_2 , 10.24% CO_2 , 8.27% H_2O , 5.75% O_2 和 0.0825% SO_2 。第二天你向工厂主管出示了这些数字,主管则坚持这些数字是错的,因为燃料是含甲烷和乙烷的天然气,不含硫。你询问他们是否曾烧过其它燃料,主管回答说,他们有时使用燃油,

但在进行测量时,他们没有使用。你做了某些计算,证明燃料必定是油而不是天然气,主管检查了工厂记录,证明你是对的。

(a)计算燃料中碳对氢的摩尔比,利用该结果证明燃料不可能是天然气。

(b)计算燃料中碳对氢的质量比和硫的重量百分数,假设元素只有C、H和S。然后利用该结果和美国化学工程师手册9-10页上的表9-11中的燃油的元素分析联系起来,来推断出最有可能的燃料。

83. 燃油主要含有机化合物和硫。假定燃油有机物部分的摩尔组成可以用式 $C_pH_qO_r$ 表示,燃料中硫的重量分率是 x_s (kgs/kg燃料), 过量空气的百分数 P 由仅燃烧燃料中的有机物所需的理论空气量来确定。还假设燃料完全燃烧成 CO_2 、 SO_2 和 H_2O 。

(a)对高硫6号燃油, 比较接近于 $p = 0.71$, $q = 1.1$, $r = 0.003$, $x_s = 0.04$ 。如果供应50%过量空气, 计算燃气的干基组成。

*(b)对于指定的 p 、 q 、 r 、 x_s 和 P 值, 编出计算干基燃气组分的摩尔分率的程序, 用分题(a)的数据检验该程序。该程序应读入运算数和 p 、 q 、 r 、 x_s 和 P 的值, 计算摩尔分率, 打印出数据和算得的量, 重新读入另一个样品的数据。如果读入运算数为0, 则终止运算。利用分题(a)的数据检验该程序。

第六章 单相体系

第五章中大多数的物料衡算题, 根据题中所给的条件即可求解。正如将看到的那样, 过程分析中所遇到的真实问题很少能如此方便地单独使用; 在对过程进行完整的物料衡算之前, 往往要先确定过程物料的各种物性, 并利用这些物性来导出体系变量之间的其它关系式。

例如, 假定知道某过程流股的组成、温度、压力和质量流率, 想求出体积流速, 以便获得用来输送该流股的设备(泵、阀和连接件等)的尺寸。显然, 需要过程流体密度的数据来完成这种计算。下列方法常用来获得这类数据:

(a) **查找法**。当需要某种物质的物性数值时, 无论是密度、蒸气压、溶解度或热容, 都可能有一个合适的机会, 从某处的某人已测得该性质并发表的结果中取得。因为实验常常是费用很大的, 也花费时间, 所以可靠的物性数据来源是过程分析中的无价之宝。

三种可靠的数据来源如下:

1. 化学工程师手册, 第5版, (*Chemical Engineer's Handbook*, 5th Edition, R·H·Perry and C·H·Chilton, Eds, McGraw-Hill Book Company, 1973.)

2. 化学和物理手册, 第54版, (*Handbook of Chemistry and physics*, 54th Edition, Chemical Rubber company, 1973.)

3. 化学热力学性质精选值, (*Selected Values of chemi-*

cal Thermodynamics Properties, National Bureau of Standards, NBS Circular 500 (1952), Currently being issued in revised form as NBS Technical Note 270.)

如果所需数据在这些参考书中找不到, 这类问题能在化学文摘(*Chemical Abstracts*)的索引中找到, 以尽力在公开发表的文献中查出数据。

(b) **推测法**。原子数目比较少和即使比较多, 但还可以计数的化合物是化学工程师感兴趣的。化学物质可以许多方式结合成混合物和溶液。然而, 即使对可能形成的一小部分混合物的物性数据, 用表列出来也显然是做不到的; 而且, 虽然能找到数据, 测定它们时的状态也可能不是你所需要的那种。Reid, Prausnitz和Sherwood*根据纯组分的物性和混合物的组成总结了大量的经验式来表达混合物的物性。在没有合适的的数据时, 这些经验式可用来估算物性, 并能把合适的的数据从获得它们的状态外推到其它的状态。

(c) **测量法**。如果在文献中找不到某种物质特定的物性资料时, 或当要求的物性的精密度比一般估算式更高时, 唯一可求助的便是实验测定。化学工程师手册中有大量的测定物性的实验技术资料; 其具体步骤可在众多的物理化学、有机化学和分析化学的实验课本中查到。

这三种物性数据的来源。即发表的数据, 预示性的关系式, 以及实验测量, 在下面几节中都要阐明。6-1到6-4节讲的是物质的密度或比容和物质的组成, 温度和压力之间的关系;

* R.C.Reid, J.M.Prausnitz, and T.K.Sherwood. *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd Edition. McGraw-Hill, New York, 1977.

6-1节是关于固体和液体;6-2节是理想气体;6-3和6-4节进而讨论真实(非理想)气体。

6-1 液体和固体的密度

在单一温度下许多固体和液体的比重列于各种化学手册中。更广泛详细的表可在化学工程师手册3-6到3-44页和3-90页上找到。

在加热固体或液体时,它通常是膨胀的(即它的密度是减小的)。而且,在多数过程的应用中,认为固体和液体的密度与温度无关,不会引起什么误差——当然,是在没有相变发生的情况下。同样,压力的变化也不会引起液体或固体密度的明显改变,所以,这些物质被称做是不可压缩的。

化学工程师手册(3-71和3-72页)列出了不同温度下水和水银的密度,在3-99到3-101页上给出了计算其它许多物质在不同温度时的密度的表达式, Reid, Prausnitz and Sherwood提供了估算没有合适表列密度的液体密度的若干方法。其中有些估算式在化学工程师手册3-230和3-231页上也可以找到。

假设各组分的体积可以加和,能估算液体混合物的密度,例如,如果2ml液体A和3ml液体B混合,最终体积假设是5ml。这就导出了混合物密度的简单的平均式。

$$1/\bar{\rho} = \sum_{i=1}^n x_i/\rho_i \quad (6-1-1)$$

式中 n 是混合物中组分的数目, ρ_i 是第 i 个组分的密度, x_i 是该组分的质量分率。这个式子对具有相似分子结构的各组分的混合物(例如,分子量近似相等的所有直链烃)符合得很好;

对其它混合物或固体在液体中的溶液，数据要么在文献中查找，要么用实验测量，如果需要两种物质的混合物密度，其中一种为水，可以查阅化学工程师手册3-73到3-89页，并注意在3-73页上所列的其它参考书目。

思考题

1. 水在 4°C 的比重是 1.0000。 4°C 时水流的质量流速是 200g/s 。它的体积流速是多少？如果水流的温度上升到 75°C ，质量流速会改变吗？预料体积流速如何变化？不经过实际测量，如何计算 75°C 时的体积流速？

2. 压力等值关系 $14.696\text{ lb}_f/\text{in} \longleftrightarrow 760\text{ mm Hg}$ 是不完整的——它应表达为

$$14.696\text{ lb}_f/\text{in} \longleftrightarrow 760\text{ mm Hg}(0^{\circ}\text{C})$$

为什么必须标明温度？

3. 假定混合 m_1 克液体 A_1 (密度 $\rho_1\text{g/cm}^3$)， m_2 克液体 A_2 (密度 ρ_2)，…… m_r 克液体 A_r (液体 ρ_r)。假设体积是可以加和的，用式(6-1-1)表示混合物的密度。

例6-1-1 溶液密度的求解

求 20°C 时 50 wt% H_2SO_4 水溶液的密度 (g/cm^3)，用查找表列值和假设溶液组分体积可加和的两种方法。

解 (a) 查找法。化学工程师手册3-80和3-81页列有硫酸的比重数据。从该表，

$$\rho(50\%\text{H}_2\text{SO}_4, 20^{\circ}\text{C}) = 1.3951\text{ g/cm}^3$$

(b) 推测法。纯组分的密度是

$$\rho(\text{H}_2\text{O}, 20^{\circ}\text{C}) = 0.998\text{ g/cm}^3 \text{ (手册3-71页)}$$

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4, 18^{\circ}\text{C}) = 1.834\text{ g/cm}^3 \text{ (手册3-23页)}$$

虽然化学工程师手册3-101页给出了进行这种小修正用的 H_2SO_4 热膨胀数据。但是我们仍然忽略 18°C 和 20°C 间硫酸密度的变化,因此我们仍用式(6-1-1)估算。

$$\begin{aligned} 1/\bar{\rho} &= 0.5/0.998 + 0.5/1.834 = 0.7736 \text{ cm}^3/\text{g} \\ \bar{\rho} &= 1.29 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

因此假设体积的加和性而测出的密度与真实密度(由分题(a)给出)相差 7.3%; 其精度的高低取决于被测量使用时的要求。

6-2 理想气体

查出某一温度和某一压力下的密度或比容,要在另一温度和压力下应用,这对固体或液体通常是可行的,但对气体就完全行不通了。为了解决包括气体在内的许多问题,就需要一个关联比容与温度、压力的表达式,这样,如果知道其中任何两个量,则第三个量即能计算。

在求解中需要用到 P - V - T 关系式的典型问题有下面这些:

1. 丙烷于 120°C 和 2.3 bar 通过流量计,此时读数是 250 l/min 。气体的质量流率是多少?

2. 在 30°C 和 25 atm 的绝压下,纯烃气体充入 2 升 容器。容器中有多少摩尔的该气体? 如果气体的质量是 60 g ,该气体可能是什么?

3. 实验室中 20 ft^3 气缸能承受高达 400 atm 的压力。在温度是 55°F 的某天上午,气缸上的弹簧管压力表的读数是 380 atm 。在把它运到另一个实验室以前,温度能达到多高?

把气体的数量(质量或摩尔)、体积与气体温度、压力关联

起来的方程称为状态方程。最简单的和应用最广泛的状态方程是理想气体定律,在广泛条件范围内的许多工程计算中,它可以被采用。然而,在高压和低温度下,所有的气体都偏离理想行为,要说明它们的 P - V - T 关系,需要比较复杂的状态方程。

本节将讨论理想气体定律,并说明如何将其应用于具有单一气体和气体混合物的体系。6-3 节讲述用于单一真实气体(是一种按定义,不能应用理想气体定律的气体)和真实气体混合物的方法。

6-2a 理想气体定律

假设气体分子的体积可以忽略,分子相互间没有作用力,与容器壁之间为弹性碰撞,由气体动力学理论可以推导出理想气体定律,该定律的形式通常为

$$PV = nRT \quad (6-2-1)$$

式中 P = 气体的绝压

V = 气体的体积或体积流率

n = 气体的摩尔数或摩尔流率

R = 气体常数,其值取决于 P 、 V 、 n 和 T 的单位

T = 气体的绝对温度

方程也可以写成

$$P \tilde{V} = RT \quad (6-2-2)$$

式中 $\tilde{V} = \frac{V}{n}$ 是气体的摩尔体积。

某气体 P - V - T 的行为能由式(6-2-1)很好地予以表达,就是说该气体具有理想气体或完全气体的行为。应用这个方程不需要知道气体的种类,在 0°C 和 1atm 时 1mol 理想气体占有

22.415升,不管气体是氩、氮、丙烷和空气的混合物,还是任何其它单一类型的气体或气体混合物,都是这样。

气体常数 R 的单位为(压力)(体积)/(摩尔)(温度);因为压力乘体积为能量单位(证明之), R 也可以用单位(能量)/(摩尔)(温度)来表示,用各种单位表示的气体常数的值列于本书附录B中。

例6-2-1 理想气体定律

计算100克氮在23℃和3psi时所占有的体积(l),假设符合理想气体行为。

解 理想气体定律是用绝对温度、绝对压力以及气体的摩尔量表示的。因此首先计算

$$n = \frac{100\text{g N}_2}{280\text{g/mol}} = 3.57\text{mol N}_2$$

$$T = 296\text{K}$$

(设 $P_{\text{atm}} = 14.7\text{psi}$) $P = 17.7\text{psi}$ 。然后从理想气体定律

$$\begin{aligned} V(l) &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(3.57\text{mol})(296\text{K})}{(17.7\text{psi})} \left| \frac{R(1\cdot\text{psi})}{(\text{mol}\cdot\text{K})} \right| \end{aligned}$$

遗憾的是,本书附录B的气体常数表没有列出具有这套特殊单位的 R 的数值。因此,利用别的 R 值,再进行必要的单位换算。

$$\begin{aligned} V &= \frac{(3.57\text{mol})(296\text{K})}{(17.7\text{psi})} \left| \frac{0.08206\text{ l}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right| \left| \frac{14.7\text{psi}}{\text{atm}} \right| \\ &= 72.0\text{l} \end{aligned}$$

思考题

1.何谓状态方程?何谓理想气体定律?什么是定律?(最

后一个问题的答案未列入本书,但这总是应该了解的)

2. 两个气缸的体积相同,在同一温度和压力下盛放气体。气缸A含有氢,气缸B含有二氧化碳。如果两种气体都具有理想气体行为, H_2 的摩尔数和 CO_2 的摩尔数相比如何? 两种物质的质量相比又如何?

3. 在1.2atm和70°F,每小时100克 C_4H_4 流过一管子,在同样的温度和压力下,100g/h C_4H_8 流过第二根管子。哪一流股的体积流速比较高? 高多少?

C-2b 标准状态

代入理想气体公式进行 P - V - T 的计算是简单的,但要利用这种方法,必须在手头要有一张不同单位的 R 数值表或者具有特别强的记忆力。能避免这种要求的方法是写出过程状态的气体定律

$$PV = nRT \quad (6-2-3)$$

任选一套参考状态

$$P_s V_s = n_s T_s R \quad (6-2-4)$$

第一式除以第二式

$$\frac{PV}{P_s V_s} = \frac{nT}{n_s T_s} \quad (6-2-5)$$

由于参考状态是已知的,式(6-2-5)可用来根据给定的其它三个变量的值,求解 P 、 V 、 n 和 T 中的任何一个(注意,不再需要 R 的数值,在两式相除时已消去)。常用参考状态如表6-2-1所示。

所给的参考温度($0^\circ C = 273K = 492^\circ R$)和压力(1atm)通常称为标准温度和压力(STP)。这些值容易记住;也可以连

表6-2-1 气体的标准状态

单 位 制	T_s	P_s	V_s	n_s
SI	273 K	1 atm	0.0225 m ³	1 mol
CGS	273 K	1 atm	22.4 l	1 mol
美 制	492° R	1 atm	359 ft ³	1 lb-mol

带着记住下列量

$$\begin{aligned}\frac{V_s}{n_s} &= 0.0224 \frac{\text{m}^3(\text{STP})}{\text{mol}} \longleftrightarrow 22.4 \frac{\text{l}(\text{STP})}{\text{mol}} \\ &\longleftrightarrow 22.4 \frac{\text{m}^3(\text{STP})}{\text{kmol}} \longleftrightarrow 359 \frac{\text{ft}^3(\text{STP})}{\text{lb-mol}}\end{aligned}$$

例6-2-2 标准状态的转换

丁烷(C₄H₁₀)于360℃和3atm(绝压)以1100kg/h的速率流入一反应器。利用标准状态的转换计算该流股的体积流率。

解 显然, 必须用到摩尔量及绝对温度和压力。

$$n = \frac{1100 \text{ kg/h}}{58.1 \text{ kg/kmol}} = 19.0 \text{ kmol/h}$$

$$T = 633 \text{ K} \quad P = 3 \text{ atm}$$

由式(6-2-5)

$$\frac{PV}{P_s V_s} = \frac{nT}{n_s T_s}$$

$$V = n \frac{V_s T}{n_s T_s} \frac{P_s}{P}$$

$$V = \frac{19.0 \text{ kmol}}{\text{h}} \frac{22.4 \text{ m}^3(\text{STP})}{\text{kmol}} \frac{633 \text{ K}}{273 \text{ K}} \frac{1 \text{ atm}}{3 \text{ atm}} = 329 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

常常会遇到两种不同状态(成套状态)气体的问题, 例如

在过程设备的进口和出口，求出在某点或另一点处气体的某一未知变量(P, V, n 或 T)的简便方法，是写出这两种状态的气体方程，并将两式相除，消去两点都相同的那个变量，留下的方程中只包含想求解的变量和已知量。

例6-2-3

于 70°F 和 1.00atm 将10立方英尺的空气加热到 610°F ，并压缩到 2.50atm 。在最终状态气体占有多少体积？

解 令1表示气体的初始状态，2表示最终状态。注意 $n_1 = n_2$ (气体的摩尔数不变)。假设符合理想气体行为。

$$\begin{array}{ccc} \frac{n\text{lb}\cdot\text{mol}\text{空气}}{V_1=10\text{ft}^3} & \xrightarrow{\text{过程}} & \frac{n\text{lb}\cdot\text{mol}\text{空气}}{V_2\text{ft}^3} \\ T_1=70^\circ\text{F}=530^\circ\text{R} & & T_2=610^\circ\text{F}=1070^\circ\text{R} \\ P_1=1\text{atm} & & P_2=2.5\text{atm} \end{array}$$

$$\frac{P_2 V_2 = nRT_2}{P_1 V_1 = nRT_1} \longrightarrow \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{10.0\text{ft}^3 | 1.00\text{atm} | 1070^\circ\text{R}}{| 2.50\text{atm} | 530^\circ\text{R}} \\ = 8.08\text{ft}^3$$

思考题

1. 何谓标准温度和压力？在SI制、CGS制和美国工程制中 V_S/n_S 的值各是多少？

2. 当在某一固定温度下，增压一倍时，理想气体的体积如何变化？在某一固定压力下，增温一倍时，又如何变化？

3. 当在某一固定压力下，升高温度时，一定量的理想气体的密度如何变化？在某一固定体积下升高温度时，又如何变化？

4. 考虑在同一温度和压力下，在等体积容器中的两种不同的理想气体。对每种气体来说，下列量中的哪一个必然是相同的？(a) 摩尔数，(b) 质量，(c) 摩尔密度，(d) 质量密度，(e) 分子数。

6-2c 理想气体混合物

设 n_A 摩尔的物质 A, n_B 摩尔的 B, n_C 摩尔的 C, 等等, 在温度 T 和总压 P 下体积为 V 。混合物中 A 的分压 p 和分体积 v_A 定义如下:

$p_A = n_A$ 摩尔 A, 在同样温度 T 下, 单独占有同样总体积 V 时所具有的压力。

$v_A = n_A$ 摩尔 A, 在总压 P 和混合物的温度 T 下, 单独占有的体积。

再假定混合物各单个组分和混合物都具有理想气体行为 (这是理想气体混合物的定义)。如果在压力 P 和温度 T 下, 在体积 V 中有各种物质 n 摩尔, 则

$$PV = nRT \quad (6-2-6)$$

此外, 由分压定义

$$p_A V = n_A RT \quad (6-2-7)$$

第二式除以第一式得

$$\frac{p_A}{P} = \frac{n_A}{n} = y_A \quad (\text{气体中 A 的摩尔分率}) \quad (6-2-8)$$

$$\text{或} \quad p_A = y_A P \quad (6-2-9)$$

这就是说, 在理想气体混合物中, 某组分的分压为该组分的摩尔分率乘上总压*。而且, 因为

* 式(6-2-6)常用作分压的定义。对理想气体混合物来说, 其定义和式(6-2-9)是相当的; 对非理想气体来说, 分压的概念几乎没有用处, 所以所选的定义是不切题的。

$$y_A + y_B + \cdots = 1,$$

$$p_A + p_B + \cdots = (y_A + y_B + \cdots)P = P \quad (6-2-10)$$

即理想气体混合物中各组分的分压之和等于总压。

对分体积也能进行类似的一系列计算。

$$Pv_A = n_A R T \quad (6-2-11)$$

除以 $PV = n R T$

$$\frac{v_A}{V} = \frac{n_A}{n} = y_A \quad (6-2-12)$$

$$\text{即} \quad v_A = y_A V \quad (6-2-13)$$

$$\text{和} \quad v_A + v_B + \cdots = V \quad (6-2-14)$$

量 v_A/V 是混合物中 A 的体积分率, 把该量乘上 100 就是该组分的体积百分数。如式 (6-2-12) 所示, 在理想气体混合物中某物质的体积分率等于该物质的摩尔分率。举例来说, 某理想气体混合物含 30% CH_4 和 70% C_2H_6 (体积), 相当于 30 mol% CH_4 和 70 mol% C_2H_6 。

思考题

1. 内含 N_2 和 O_2 的混合物的气缸, 从地下室移放到 50 层建筑物的顶上。假设温度保持不变, 下列气体性质中的哪一个在升高过程中会变化: (a) 质量, (b) 重量, (c) 绝对压力, (d) 表压, (e) N_2 的分压, (f) O_2 的分体积, (g) 密度, (h) 比摩尔体积。

2. 当 $P = 10 \text{ bar}$ 和 $T = 200^\circ\text{C}$ 时, 在 100 m^3 容器中的某理想气体混合物, 含 50 mol% H_2 和 50 mol% N_2 。 H_2 的分压是多少? H_2 的分体积是多少? 如果温度升高, p_{H_2} 和 v_{H_2} 如何变化?

3. 当 $P = 10 \text{ atm}$ 时, 某理想气体混合物含 50 wt % H_2 和

50 wt% N_2 。 H_2 的分压是小于、等于还是大于 5 atm?

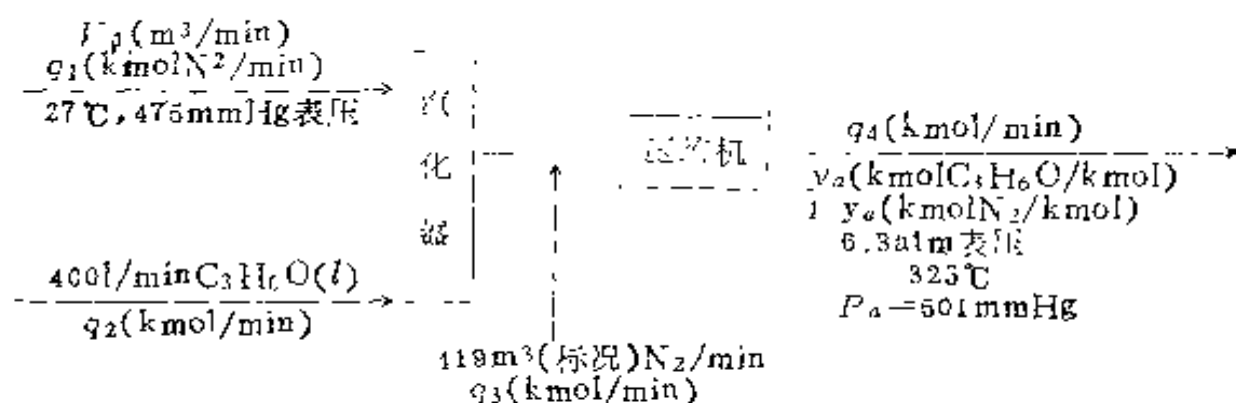
例6-2-4 蒸发器-压缩机的物料衡算

液体丙酮以 400 l/min 的速率进入加热室, 在室中蒸发, 蒸发时与氮气流相混。离开加热室的气体被另一以 419 m³ (S TP)/min 的速率流动的氮气流稀释。然后混合气在 325 °C 的温度下压缩到总压 $P_{表} = 6.3 \text{ atm}$ 。在该流股中丙酮的分压 $p_a = 501 \text{ mmHg}$ 。大气压力是 763 mmHg。

(a) 离开压缩机的流股的摩尔组成是什么?

(b) 如果该流股的温度和压力 $T = 27^\circ\text{C}$ 、 $P_{表} = 475 \text{ mmHg}$, 进入蒸发器的氮的体积流率是多少?

解 基准: 已知输入速率。假设符合理想气体行为。令 q_1, q_2, \dots (kmol/min) 为各流股的摩尔流率。



分析流程图可直接看出如何进行解答。

1. 计算 q_1 (根据所给的体积流率和表列的液体丙酮密度); q_3 (理想气体定律); y_1 (p_a/P)。

2. 计算 q_4 (丙酮总衡算); 然后 q_1 (总摩尔衡算); 然后 V_1 (理想气体定律)。

计算丙酮的摩尔流率。从有关手册查得, 液体丙酮的密度为 $0.792 \text{ g/cm}^3 = 0.792 \text{ kg/l}$, 因此

$$q_1 = \frac{4001}{\text{min}} \left| 0.792 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \frac{1 \text{ kmol}}{58.1 \text{ kg}} \right| = 5.47 \frac{\text{kmol C}_3\text{H}_8\text{O}}{\text{min}}$$

从分压求摩尔分率。在离开压缩机的流股中,

$$\frac{p_a}{P} = y_a \left(\frac{\text{kmol CH}_3\text{CHO}}{\text{kmol}} \right)$$

$$P = P_{\text{表}} + P_{\text{a,atm}} = \frac{6.3 \text{ atm} \cdot 760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} + 763 \text{ mmHg} \\ = 5550 \text{ mmHg}$$

这样

$$y_a = \frac{501 \text{ mmHg}}{5550 \text{ mmHg}} = 0.0903 \frac{\text{kmol C}_3\text{H}_8\text{O}}{\text{kmol}}$$

$$1 - y_a = 0.9097 \frac{\text{kmol N}_2}{\text{kmol}}$$

从 P - V - T 式计算 q_3

$$q_3 = \frac{419 \text{ m}^3 (\text{STP})}{\text{min}} \left| \frac{1 \text{ kmol}}{22.4 \text{ m}^3 (\text{STP})} \right| = 18.7 \frac{\text{kmol}}{\text{min}}$$

丙酮的总摩尔衡算

$$q_1 = q_4 y_a$$

$$\text{代入 } q_1 = 5.47 \frac{\text{kmol}}{\text{min}}, \quad y_a = 0.0903$$

$$q_4 = 60.6 \text{ kmol/min}$$

总摩尔衡算

$$q_1 + q_2 + q_3 = q_4$$

$$\text{已知 } q_1 = 5.47 \frac{\text{kmol}}{\text{min}}, \quad q_3 = 18.7 \frac{\text{kmol}}{\text{min}}, \quad q_4 = 60.6 \frac{\text{kmol}}{\text{min}}$$

$$q_2 = 36.4 \text{ kmol/min}$$

根据理想气体定律, $T_1 = 27^\circ\text{C} = 300\text{K}$, $P_1 = 475 \text{ mmHg (表)}$
 $= 1235 \text{ mmHg}$

$$\begin{aligned}
 V_1 &= q_1 \frac{V_s T_1 P_s}{n_s T_s P_1} \\
 &= \frac{36.4 \text{ kmol}}{\text{min}} \frac{22.4 \text{ m}^3}{\text{kmol}} \frac{300 \text{ K}}{273 \text{ K}} \frac{760 \text{ mmHg}}{1235 \text{ mmHg}} \\
 &\approx 551 \text{ m}^3 \text{ N}_2 / \text{min}
 \end{aligned}$$

6-3 真实气体

随着气体温度下降和压力升高，理想气体定律日益不能说明气体的行为，因此有必要用到一个比较复杂的状态方程。如果双原子气体的摩尔体积 \hat{V} ($= RT/P$) 大于5 l/mol (80 ft³/lb-mol)，其它气体的大于20 l/mol (320 ft³/lb-mol)，则理想气体定律所产生的误差为1%或更小些。

表示真实气体 P - V - T 行为的一个方法是利用这样的状态方程，这种方程对不同的气体有2到17个或更多一些的常数。这样一些方程的一览以及在何种情况下使用它们的介绍已由Reid, Prausnitz, 和Sherwood提出；6-3a节给出了这样一个方程，其余的包括在本章其它部分的习题和例子中。

计算真实气体 P - V - T 的另一个方法是在理想气体定律中加入称为压缩因子的一项，来修正与理想气体行为的偏差。所得的方程叫做压缩因子状态方程，这在6-3b节和6-3c节中介绍。这个方法也很容易适用于真实气体混合物的 P - V - T 计算，这在6-3d节中讲述。

6-3a 维里状态方程

维里状态方程的形式为

$$\frac{P\hat{V}}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{\hat{V}} + \frac{C(T)}{\hat{V}^2} + \dots \quad (6-3-1)$$

系数 $B(T)$ 称为第二维里系数, $C(T)$ 称为第三维里系数, 等等。如果 $B = C = D = \dots = 0$, 则方程就还原为理想气体定律。

至少, 估算简单气体的第二和第三维里系数 B 和 C 的方法是有, 但是使用很困难, 常常需要一些题目中不知道的'气体数据。另一种方法是趋向于对若干 \hat{V} 和 T 的数值, 测量 P , 然后确立最能拟合数据的 B 、 C 经验式, 等等。后一种方法的典型结果是 Benedict-Webb-Rubin (BWR) 方程, 它有 8 个常数。

$$\frac{P \hat{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\hat{V}} + \frac{C}{\hat{V}^2} + \frac{D}{\hat{V}^3} + \frac{E}{\hat{V}^6} \quad (6-3-2)$$

式中 $B = B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3}$ (6-3-3)

$$C = b - \frac{a}{RT} + \frac{ce^{-\gamma/\hat{V}}}{RT^3} \quad (6-3-4)$$

$$D = \frac{C\gamma e^{-\gamma/\hat{V}}}{RT^3} \quad (6-3-5)$$

$$E = \frac{a\alpha}{RT} \quad (6-3-6)$$

常数: $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma$

Reid, Prausnitz 和 Sherwood 已将 CO_2 、 N_2 、 SO_2 、 H_2S 和几种轻碳氢化合物的常数值列成表。其中一部分列于表 6-3-1。

例 6-3-1 Benedict-Webb-Rubin 方程

2 mol 氮于 -150°C 放在 3 升容器中, 用理想气体定律和 BWR 方程测定容器的压力。

解 $V = 1.5 \text{ l/mol}$, $T = 123\text{K}$ 。由理想气体定律

表 6-3-1 B W R 方 程 的 常 数

$P(\text{atm}) \quad T(\text{K}) \quad V(\text{l/mol}) \quad R=0.08206(\text{l} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})$

C_i	体	A_0	B_0	$C_0 \times 10^{-6}$	α
甲	烷	1.85503	0.042600	0.02237	0.49400
乙	烯	3.33958	0.0556833	0.131140	0.259000
乙	烷	4.15556	0.0627724	0.179592	0.345160
丙	烷	6.87226	0.0973130	0.508256	0.947700
丙	烷	6.11220	0.0850847	0.439182	0.774056
正	丁 烷	10.0847	0.124361	0.992830	1.88231
正	戊 烷	12.1734	0.156751	2.12121	4.07480
	苯	6.51013	0.503020	3.43016	55.7047
	CO_2	2.46616	0.484030	0.0841833	6.32033
	N_2	1.19237	0.0458013	0.0058894	0.149013
	SO_2	2.12054	0.0261827	0.793879	8.44395

b	$C \times 10^{-6}$	$\alpha \times 10^3$	$\gamma \times 10^2$
0.00338004	0.002545	0.124359	0.6000
0.0086600	0.021120	0.178000	0.923000
0.0111220	0.0327670	0.243389	1.18000
0.0225000	0.129000	0.607175	2.20000
0.0187059	0.102611	0.455696	1.82960
0.0399983	0.316400	1.10132	3.40000
0.0668120	0.824170	1.81000	4.75000
0.0766343	1.17652	0.700153	2.93016
0.00358992	0.00409736	0.981331	0.539386
0.00198165	0.00054811	0.291569	0.750042
0.0146542	0.113362	0.0719604	0.592390

$$P_{\text{理想}} = \frac{RT}{\widehat{V}} = \frac{0.08206 \text{ l} \cdot \text{atm} | 123 \text{ K} \cdot 1 \text{ mol}}{\text{mol} \cdot \text{K} | 1.51} = 6.73 \text{ atm}$$

把表6-3-1中 N_2 的常数代入式(6-3-3)至(6-3-6)得

$$B = -0.11892, C = -0.01278, D = 2.692 \times 10^{-6}, \\ E = 4.3 \times 10^{-9}$$

$$1 + \frac{B}{\widehat{V}} + \frac{C}{\widehat{V}^2} + \frac{D}{\widehat{V}^4} + \frac{E}{\widehat{V}^6} = 0.920$$

由式(6-3-2)

$$P = \frac{RT}{\widehat{V}} \left(1 + \frac{B}{\widehat{V}} + \dots \right) = (6.73 \text{ atm})(0.920) \\ = 6.19 \text{ atm}$$

刚才所给的这种形式的状态方程对于单一组分的气体来说是比较准确的,但也是比较麻烦的。在 P - V - T 的计算中需要足够的精确性时,可以使用它们;此外,因为容易编出数字计算机程序来解答,所以在单一体系中要进行许多 P - V - T 的计算时,是很有用的。

6-3b 压缩因子状态方程

能保留理想气体定律的简单形式、而又能在相当广泛条件范围内描述真实气体 P - V - T 行为的状态方程为

$$PV = znRT \quad \text{或} \quad P\widehat{V} = zRT \quad (6-3-6)$$

系数 z 称为压缩因子,此方程则叫做压缩因子状态方程。 $z=1$ 时相当于理想气体行为。

气体的压缩因子取决于气体的温度和压力,在一定的 T 和 P 下,不同的气体有不同的值。空气,氩, CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , N_2 , O_2 和水蒸气的 $z(T,P)$ 值在化学工程师手册3-105到3-109页上给出。当表列值不适用时,在6-3c节介绍了估算 z 的方法。

基于压缩因子状态方程的 P - V - T 计算可以象基于理想气体定律的计算那样直接完成,只是 z 必须根据每组条件而确定(测量,查找或推测)。方程可以直接使用由适当单位表示的 R ,也可由标准状态换算。下面的例子说明后面那种方法。

例6-3-2 压缩因子状态方程

200kg氮于 -100°C 放在一密闭容器中。容器压力表的读数是79atm。用压缩因子状态方程估算容器体积。

解 采用标准状态换算

$$\begin{aligned} PV &= znRT \\ P_s V_s &= n_s RT_s \longrightarrow \frac{PV}{P_s V_s} = z \frac{n T}{n_s T_s} \end{aligned}$$

即
$$V = zn \frac{V_s P_s T}{n_s P T_s}$$

从化学工程师手册p.3-107 查得, N_2 在 -100°C (173K) 和 80 atm (≈ 81 bar) 时的 z 约为0.73, 又

$$n = \frac{200\text{kg} \cdot \frac{1\text{kmol}}{28\text{kg}}}{1} = 7.14 \text{ kmol}$$

于是
$$V = \frac{0.73 \cdot 7.14 \text{ kmol} \cdot 22.4 \text{ m}^3}{1 \text{ kmol}} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{80 \text{ atm}} \cdot \frac{173 \text{ K}}{273 \text{ K}}$$

$$= 0.925 \text{ m}^3$$

思考题

1. 象 Benedict-Webb-Rubin 方程这样的多常数状态方程的优点和缺点是什么?

2. 何谓压缩因子状态方程? 压缩因子的单位是什么?

3. 假定在某给定的温度和压力下, 气体的压缩因子是 0.9。如果利用理想气体定律, 计算得该气体流股的体积流率是 90 l/min, 实际体积流率是多少?

6-3c 压缩因子的估算：对应状态定律

如果在某规定的温度和压力下，所有气体的压缩因子都相同，这就方便了，这样，只要一张 $z(T, P)$ 图或表就可用于所有的 $P-V-T$ 计算。然而，这是办不到的，例如， N_2 在 $0^\circ C$ 和 100 atm 时， z 是 0.9848 ，而 CO_2 在同样的温度和压力时， z 是 0.2020 。

然而，如果用 T 和 P 以外的独立变量来绘制一张测定所有气体压缩因子的通用图是有可能的。这种图的一部分示于图 6-3-1 至图 6-3-3，它们称为普遍化压缩因子图。

在利用普遍化压缩因子图估算某种气体的 z 以前，必须先

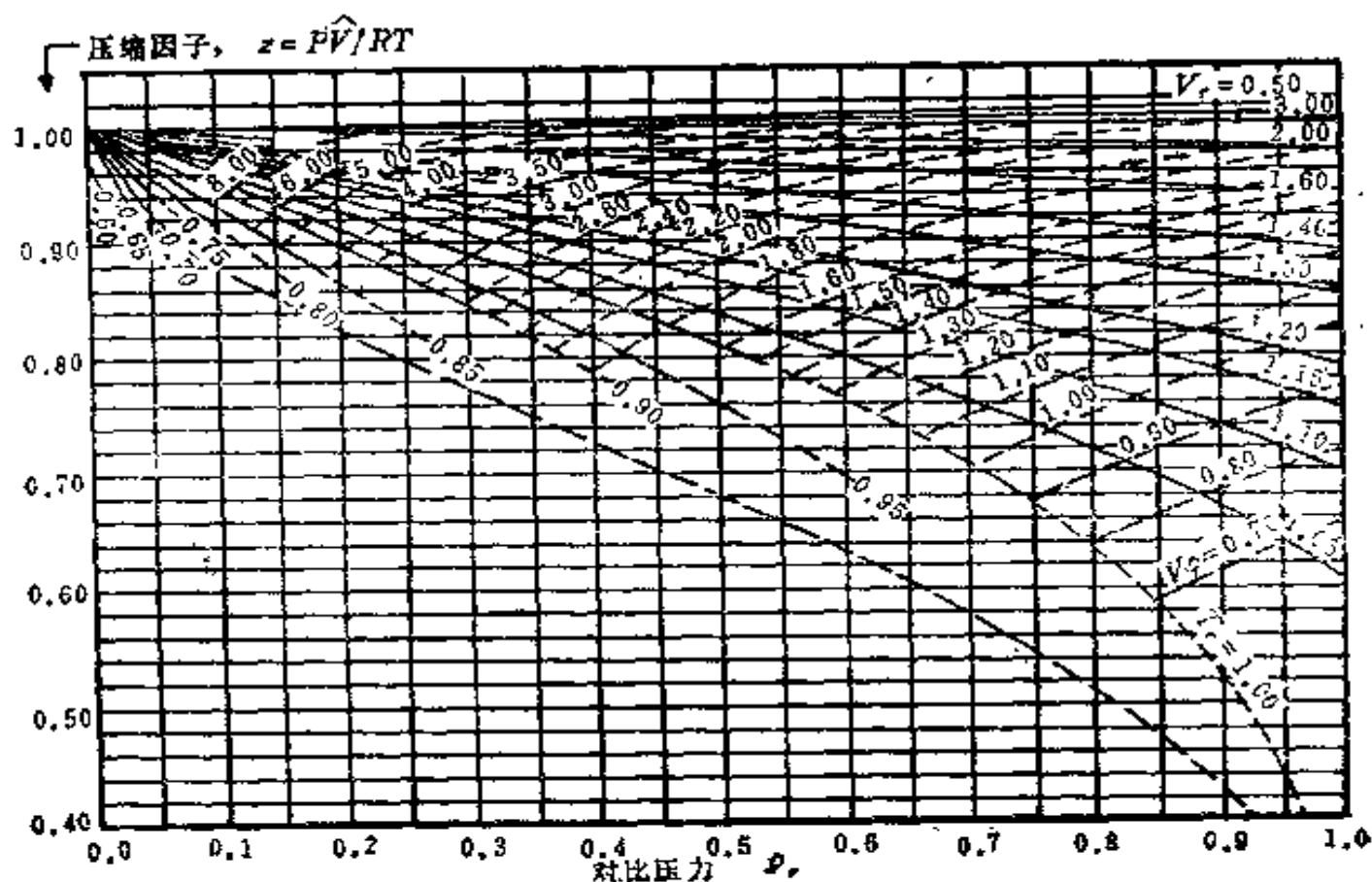


图 6-3-1 普遍化压缩因子图(低压区)

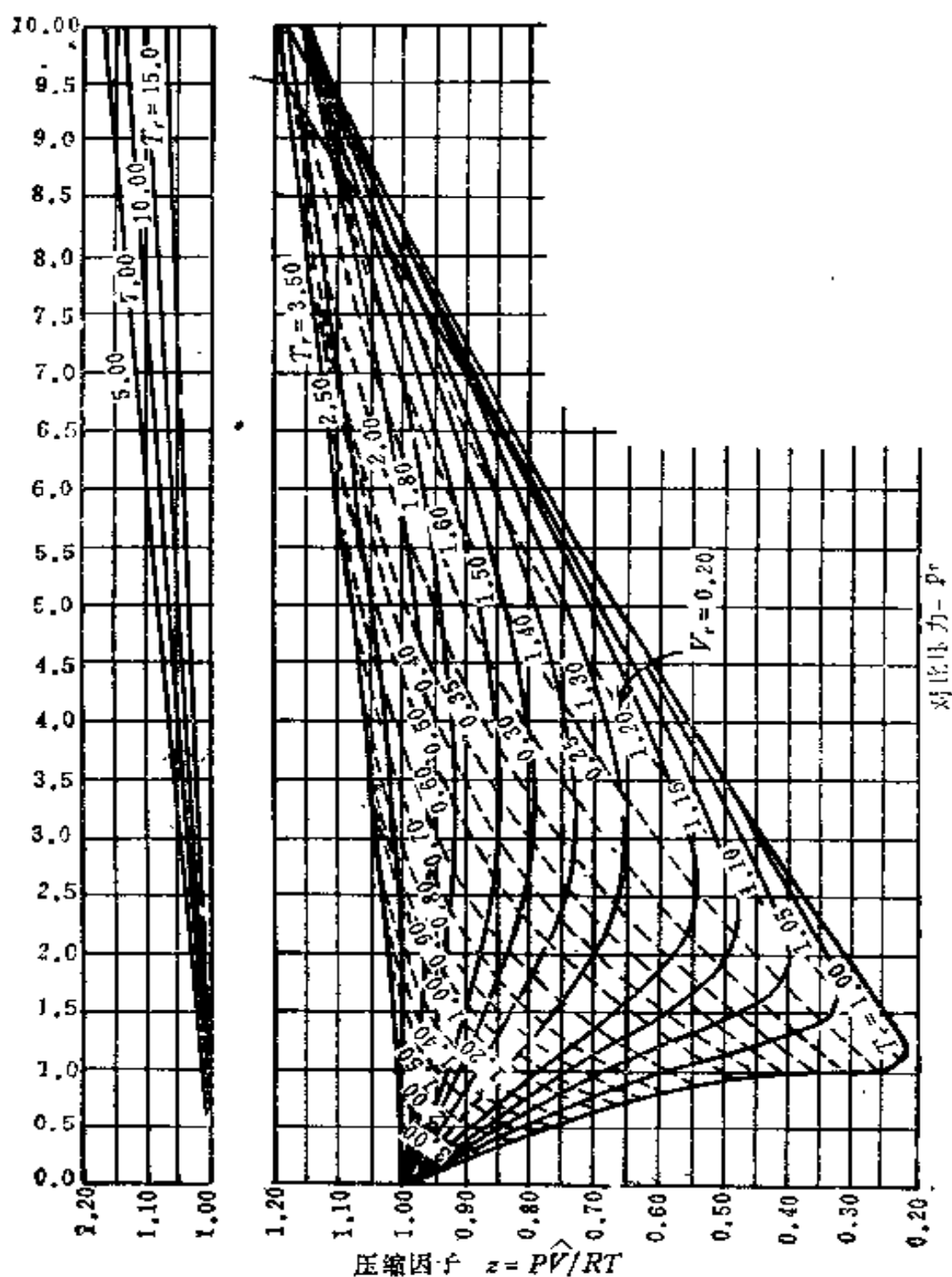


图6-3-2 普遍化压缩因子图(中压区)

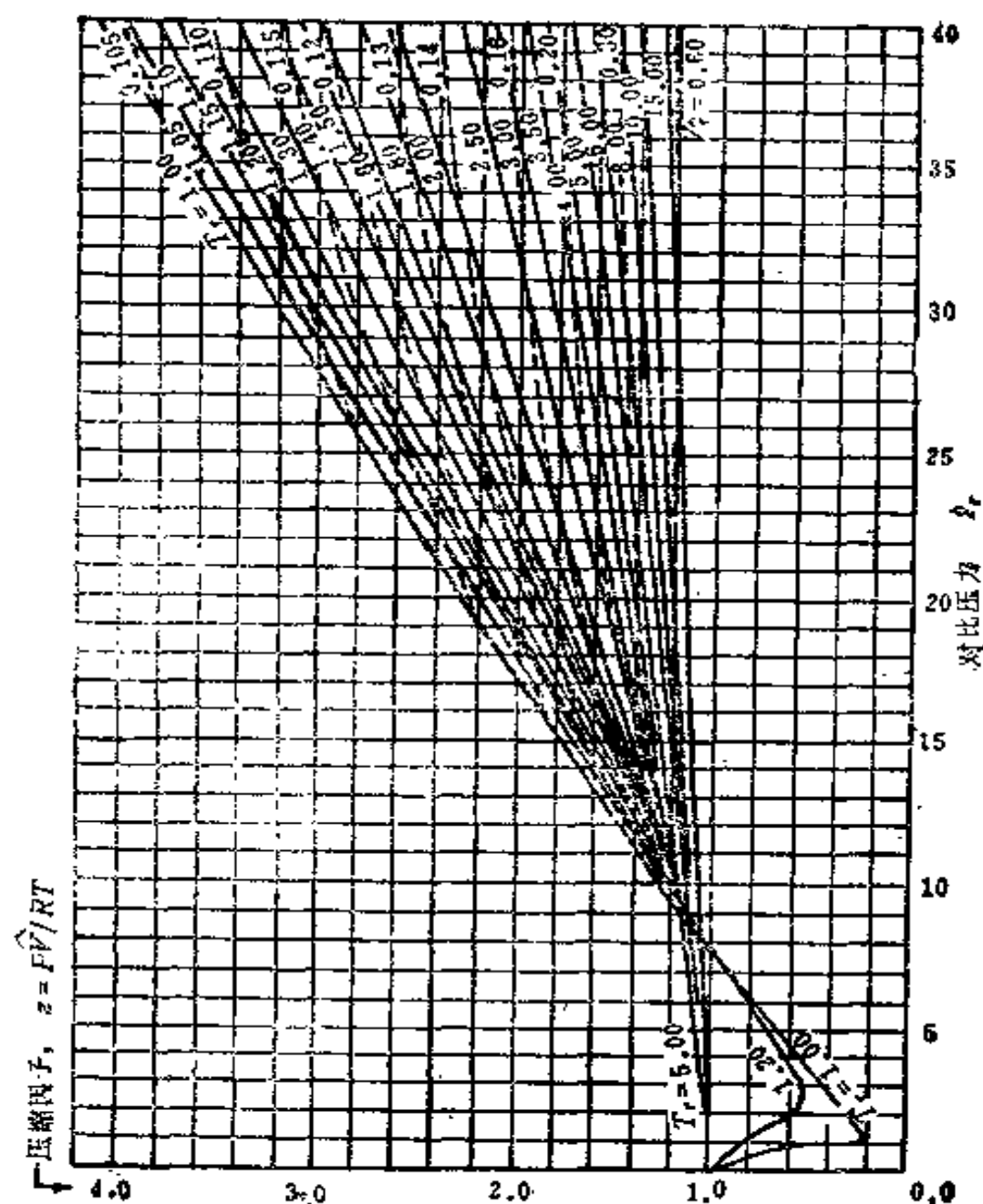


图6-3-3 普遍化压缩因子图(高压区)

确定该气体的两个物性——临界温度 T_c 和临界压力 P_c 。在本节的后面将讨论临界常数的物理意义；现在，先简要地记住。这些量的值列于Reid, Prausnitz和Sherwood书的630-650页上，估算它们的方法在化学工程师手册3-227到3-229页上

以及Reid, Prausnitz和Sherwood 书的第二章中有介绍。

如果有了某气体变量 P, V 和 T 中的两个数值,要计算第三个值;进一步假定理想气体定律不能适用,并且表列压缩因子也不适合。利用普遍化压缩因子图求解这个问题的步骤如下。

1. 查找或推测临界温度和临界压力 P_c 的值。

2. 如果气体是氢或氮, 从经验式求出拟临界常数。

$$(T_c)_{\text{校正}} = T_c + 8\text{K} \quad (6-3-7)$$

$$(P_c)_{\text{校正}} = P_c + 8 \text{ atm} \quad (6-3-8)$$

式(6-3-7)和(6-3-8)称为牛顿修正式。

3. 用下式计算两个已知变量(T 和 P, T 和 \hat{V} , 或 P 和 \hat{V})的对比值

$$T_r = T/T_c \quad \text{对比温度} \quad (6-3-9)$$

$$P_r = P/P_c \quad \text{对比压力} \quad (6-3-10)$$

$$V_r = \frac{\hat{V}}{RT_c/P_c} = \frac{V P_c}{RT_c} \quad \text{理想对比体积*} \quad (6-3-11)$$

为了使所计算的对比变量无因次, 有必要进行单位换算。如果气体是 H_2 或 He , 就要用第2步中计算得到的校正值得来代替 T_c 和 P_c 。代入这些式子的应该是绝对温度和绝对压力。

4. 利用压缩因子图来求压缩因子, 然后以压缩因子状态方程来求未知的气体变量。

压缩因子状态方程与普遍化压缩因子图结合起来, 用于高度非理想状态的 $P-V-T$ 计算时, 不如多常数状态方程那样

* 注意: RT_c/P_c 是由理想气体定律算得的某温度 T_c 和压力 P_c 的比摩尔体积, 它不同于 T_c, P_c 和气体的另一性质, 临界体积 V_c , 对题中的气体来说, 它没有物理意义。

精确,而且不适于用计算机计算。它的优点是计算比较简单,以及(在后面要介绍)容易适合于多组分气体混合物的计算。

例6-3-3 普遍化压缩因子图

100 mol 氮气 - 20.6℃ 置于5升容器中,测定容器中的压力。

解 从手册查得,氮的临界温度和压力为

$$T_c = 126.2\text{K} \quad P_c = 33.5 \text{ atm}$$

由式(6-3-9)和(6-3-11)计算得对比温度和对比体积为

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{(-20.6 + 273.2)(\text{K})}{126.2\text{K}} = 2.00$$

$$V_r = \frac{\hat{V}P_c}{RT_c} = \frac{5\text{ l}}{100\text{ mol}} \left| \frac{33.5 \text{ atm}}{126.2 \text{ K}} \right| \frac{\text{mol} \cdot \text{K}}{0.08206 \text{ l} \cdot \text{atm}} \\ = 0.161$$

由图6-3-3可知, $T_r = 2$ 和 $V_r = 0.161$ 的交点大约在 $z = 1.77$ 处。从压缩因子状态方程, 就能计算

$$P = \frac{zRT_r}{\hat{V}} = \frac{1.77 \left| \frac{0.08206 \text{ l} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right| \frac{252.4\text{K}}{0.051 \text{ l/mol}}}{1} \\ = 733 \text{ atm}$$

(注意, 在交点处也能读得 P_r 的值, 并计算 $P = P_r P_c$; 然而, 象上面做的那样, 先求出 z , 再利用状态方程来计算未知变量, 一般来说更准确一些。)

临界常数的物理意义如下。如果在较低的温度下, 增加单组分气体的压力, 达到某个压力时, 气体开始冷凝。如果气体处于较高温度, 向气体加压, 则开始冷凝就需要较高的压力; 而且, 与较低温度相比, 气相和液相的密度要更接近一些。最终达到温度 T_c 和压力 P_c , 这时两相的密度完全相同。(从技术上讲, 在该点只有一相) 如果 T 大于 T_c , 则不管压力升到多

高,也不会产生冷凝。定义 T_c 为该物质的临界温度, P_c 为临界压力;当 $T=T_c$ 和 $P=P_c$ 时的物质说成是处于它的临界状态。

普遍化压缩因子图的基础是实验发现的事实,即气体某个物性值,例如压缩因子,在很大程度上取决于气体与它的临界状态的接近程度的大小。对比温度和压力提供了这种程度近似的量度; T 和 P 愈接近于1,气体就愈接近于它的临界状态。这就说明 z 对 T 和 P 的图应该对所有的物质都近似相同,这符合事实*。

在同样对比状态下,不同的物质表现出同样行为的现象称为对应状态定律。表6-3-2为(a)在同样的 T 和 P 下,(b)在同样的 T 和 P 下, N_2 和 CO_2 压缩因子的比较。如表所示,在同样的温度和压力下, z 值差别很大,而在同样的对比状态下,它们几乎相等。

表6-3-2 对应状态定律的说明

物 质	T	P	$T_r=T/T_c$	$P_r=P/P_c$	z
N_2	223K	400atm	1.76	11.94	1.265
(a) CO_2	223K	400atm	(0.733)	5.49	~ 0.72
(b) CO_2	(533K)	(870atm)	1.76	11.94	~ 1.3
数据	$N_2 \cdot T_c = 126.2K, P_c = 33.5atm$ $CO_2 \cdot T_c = 304.2K, P_c = 72.9atm$				

思考题

1. 如果需要知道 $10\text{kmol } H_2$ 在 -190°C 和 300atm 下所占

* 精确度大一些的普适图也考虑 $z(T, P)$ 与临界点压缩因子 z_c 间的关系, z_c 一般在0.25和0.29之间变化。

有的体积。采用由理想气体定律计算得到的值是否合适？对这种计算如何利用普遍化压缩因子图？

2. 为什么形状象图6-3-1所示的图，如果图的参数是 T 和 P 的话，这种图是没有用处的？

3. 何谓对应状态定律？它是如何成为普遍化压缩因子图的基础的？

6-3d 真实气体混合物：Kay规则

既能适合象BWR方程那样的多参数状态方程，又能适合用压缩因子状态方程计算真实气体混合物的 P - V - T 的方法是有。在Reid, Prausnitz和Sherwood 书的第二章中概括有许多这样的方法。

既简单又有适当精确度的一种方法是Kay规则，它利用压缩因子状态方程

$$PV = z_m nRT \quad \text{或} \quad P\hat{V} = z_m RT \quad (6-3-12)$$

式中 z_m 为平均压缩因子。为了确定摩尔分率为 $y_a, y_b, y_c \dots$ 的气体A、B、C、...的混合物的 z_m ，要计算混合物的拟临界常数作为混合物组分临界常数的平均值。

$$T_c' = y_a T_{ca} + y_b T_{cb} + y_c T_{cc} + \dots \quad \text{拟临界温度} \quad (6-3-13)$$

$$P_c' = y_a P_{ca} + y_b P_{cb} + y_c P_{cc} + \dots \quad \text{拟临界压力} \quad (6-3-14)$$

$$\hat{V}_c' = y_a RT_{ca}/P_{ca} + y_b RT_{cb}/P_{cb} + y_c RT_{cc}/P_{cc} + \dots \quad \text{拟临界体积} \quad (6-3-15)$$

如果说，混合物的总压 P 和温度 T 是已知的，可计算拟对比温

度 $T_r' = T/T_{c'}$ 和拟对比压力 $P_r' = P/P_{c'}$ ，再利用普遍化压缩因子图，得到 z ，然后把它代入式(6-3-12)，即求出混合物的 \hat{V} 。同样，如果已知 T 和 \hat{V} ，可计算拟对比温度和拟对比体积，即 $T_r' = T/T_c$ 和 $V_r' = \hat{V}/V_{c'}$ ，然后在图上找出 z ，并由压缩因子状态方程计算 P 。

注意：混合物的拟临界常数只是经验参数，已经证明它们对关联混合物的物性是有用的。与单一组分的 T_c 和 P_c 不同， $T_{c'}$ 和 $P_{c'}$ 没有任何物理意义。

思考题

何谓Kay规则？当给定温度和比摩尔体积时，如何利用它来计算气体等摩尔混合物的压力？

例6-3-4 Kay 规则

75% H_2 和25% N_2 (摩尔基准)的混合物于 $P = 800 \text{ atm}$ 和 $T = -70^\circ\text{C}$ 时置于一容器中。利用kay规则估算混合物的比容(m^3/kmol)。

解 基准：100kmol混合物

从手册查得临界常数。

H_2 ： $T_c = 33\text{K}$

校准的 $T_c = 33 + 8 = 41\text{K}$ [牛顿修正：式(6-3-7)]

$P_c = 12.8\text{atm}$

校准的 $P_c = 12.8 + 8 = 20.8 \text{ atm}$ [牛顿修正：式(6-3-8)]

N_2 ： $T_c = 126.2\text{K}$

$P_c = 33.5\text{atm}$

由式(6-3-13)和(6-3-14)得拟临界常数

$$\begin{aligned}
 T_c' &= y_{H_2} (T_c)_{H_2} + y_{N_2} (T_c)_{N_2} \\
 &= (0.75 \times 41K) + (0.25 \times 126.2K) \\
 &= 62.3K
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_c' &= y_{H_2} (P_c)_{H_2} + y_{N_2} (P_c)_{N_2} \\
 &= (0.75 \times 20.8\text{atm}) + (0.25 \times 33.5\text{atm}) \\
 &= 24.0 \text{ atm}
 \end{aligned}$$

对比状态 $T = (-70 + 273)K = 203K$, $P = 800\text{atm}$

$$T_r = \frac{T}{T_c'} = \frac{203K}{62.3K} = 3.26$$

$$P_r = \frac{P}{P_c'} = \frac{800 \text{ atm}}{24.0\text{atm}} = 33.3$$

由图6-3-3查得平均压缩因子

$$z_c(T_r = 3.26, P_r = 33.3) = 1.86$$

比容的计算 $P\hat{V} = z_c RT$

$$\begin{aligned}
 \hat{V} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right) &= \frac{z_c T(K)}{P(\text{atm})} \times R \frac{1 \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot K} \\
 &= \frac{(1.86)(203)(0.08206)}{800} = 0.0387 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}
 \end{aligned}$$

6-4 解非线性状态方程的试差法

在6-3节给出的Benedict-Webb-Rubin状态方程为

$$\frac{P \hat{V}}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{\hat{V}} + \frac{C(T)}{\hat{V}^2} + \frac{D(T)}{\hat{V}^4} + \frac{E(T)}{\hat{V}^6} \quad (6-4-1)$$

从所给的 T 和 \hat{V} 值解这种形式方程中的 P 是厌烦而琐碎的工作,而从所给的 P 和 T 值解 \hat{V} 则比较困难。

比较简单的状态方程是范德华(Van der waals)方程

$$\left(P + \frac{a}{\hat{V}^2}\right)(\hat{V} - b) = RT \quad (6-4-2)$$

式中 a 和 b 是常数,不同的气体其值不同。在这种情况下,如果已知 \hat{V} 和 T 来计算 P ,或对给定的 P 和 \hat{V} 求 T 都是容易的,但是从已知的 P 和 T 值求 \hat{V} 则是困难的(为此必须解三次方程)。

对后一类的问题,采用试差法是必要的。例如,假定已知温度和压力,要求从Benedict-Webb-Rubin方程计算相应的 \hat{V} 值。这可以通过把式(6-4-1)转化成 $P(T, \hat{V})$ 这样明显的表达式来做到,这是件容易的事;然后估算一个 \hat{V} 值,计算 $P(T, \hat{V})$,再选择另一个 \hat{V} 值,计算出新的 P 。以同样的一套方式重复运算,直到 \hat{V} 值收敛,达到所给的 P 值为止。

在选用逐次估算法估算BWR或范德华状态方程这样的非线性代数方程中的未知变量时,有许多代数法和作图法可用。一种特别有效和容易编程序的方法是牛顿法则,在附录A-2中叙述应用这种方法解状态方程,这是本章末几道习题的任务。

习题

1. 含有30%乙醇(重量)的乙醇-水混合物,以300kg/h的速率在管中流动。用两种方法计算混合物的体积流率,首先用C₂H₅OH-H₂O体系的表列密度数据,然后用假设体积可加和性的方法。(见例6-1-1)

2. 根据本书附录B的换算因子表,0℃时1atm = 760 mmHg。

(a)利用水银的表列密度数据,计算与1 atm相当的mmHg,于30℃时。

(b)假定在温度为30℃的某天,闭口压力计的开口端(见图3-4-4)敞口于大气,读数是760mm。问相当于多少大气压(atm)?

3. 35mol% HNO_3 水溶液流入一安放在秤上的容器中。由秤指示的质量(kg)对时间作图,得到一条通过点($t=2\text{min}$, $m=120\text{kg}$)和($t=5\text{min}$, $m=210\text{kg}$)的直线。

(a)估算 HNO_3 溶液的体积流率。

(b)空容器重多少?

4.用理想气体定律计算氧在25℃和200mmHg(表压)时的比容(m^3/kmol)和密度(kg/m^3)。

5. 75°F时,在20ft³盛氮的容器上的压力表的读数为82psi。采用标准状态换算,估算容器中氮的质量。(见例6-2-2)

6.压力为5 atm(绝压)、温度为400℃的水蒸气以300m³/min的速率流过管道,出口处水蒸气的压力降为3 atm,温度为350℃。第2点的体积流率是多少?

7.在实验室中,气瓶上的标签脱落了。只知道气瓶中储有一种气体,但不知道它是氢、氧还是氮。为了找到答案,抽空一个10升烧瓶,密封并称重,然后让气体从气瓶进入烧瓶,直到表压为1atm。再称重烧瓶,发现加入气体的质量是22.8g。室温是27℃。该气体是什么?

8.为了分析四氯化碳气相色谱仪要进行校正。纯氮进入混合三通的一端,进入另一端是含四氯化碳的氮,每升气体中含280mg四氯化碳,流率为每分钟0.2升。三通上的开口压力计指示出压力为8cmH₂O。出口处气体混合物以10l/min的

流速在大气压力下被送往色谱仪。全体系的温度恒为24℃。进入色谱仪的气体中, CCl_4 的浓度是多少(mg/l)?

9. 空气转子流量计的校准是将由压缩机来的空气输入压力调节器、针形阀、转子流量计和干燥测试仪——一种测量通过它的气体总体积的设备而进行的。用水差压计测定转子流量计出口的气体压力。流率用针形阀控制, 记下转子流量计读数 Q , 记录干气体仪读数(ΔV)对测量时间(Δt)的变化关系。

(a) 温度为23℃, 气压为763mmHg的某天, 取得校正数据为

Q	$\Delta t(\text{min})$	$(\Delta V) \text{ (l)}$
5	10	1.50
9	10	2.90
12	5	2.00

给出 Q 对 $\phi \text{ (cm}^3 \text{ (STP)/min)}$ 的校准图。(横坐标是标准状态下的流速, 相当于测量状态下的实际流速)

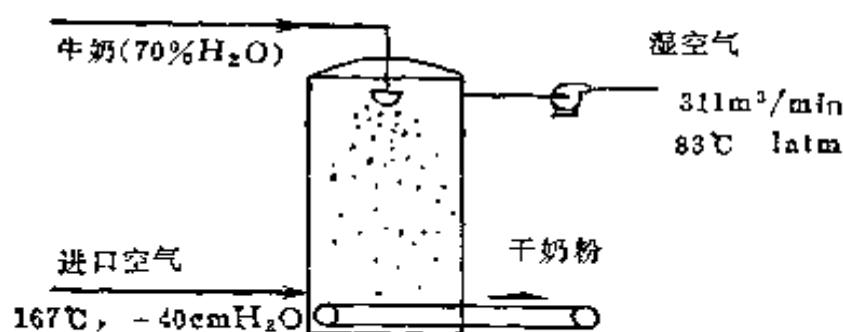
(b) 如果转子流量计用于测量除23℃和763mmHg以外的状态下空气的流速, 所给的校准曲线不再适用。所幸的是, 不必对每组状态单独画出校正曲线, 因为与固定的转子流量计读数对应的体积流率反比于气体密度的平方根。于是, 密度为 ρ_1 的气体的流速 Q_1 和密度为 ρ_2 的气体的流速 Q_2 得到相同的仪器读数, 只要

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}$$

假定空气在29℃和-300mmHg时通过转子流量计, 流量计的读数为10。利用校准曲线和上述关系式计算标准状态时

相应的空气体积流率。

10. 喷雾干燥, 是将含不溶或悬浮固体的液体通过喷头或离心圆盘喷雾器喷入干燥器的过程。雾液与热空气接触, 蒸发掉大部分热空气或全部液体, 留下干燥的固体落到容器底部的传送带上。



奶粉是在直径6米、高6米的喷雾干燥器中产生的。空气于167°C和-40cmH₂O输入。输进离心圆盘喷雾器的牛奶含70%水(质量), 它们全都蒸发。在83°C和1atm(绝压)时的出口气体的流率为311m³/min, 水的蒸发速率为227kg/h。计算(a)奶粉的生产速率, (b)进口空气的体积流率。

11. 在19°C的室内, 某天气压为1.02bar, 一容器最初敞口于大气。质量为15.7kg的一块干冰(固体CO₂)放入容器, 然后把容器密封, 容器上的压力表的读数一开始上升得很快, 然后非常慢, 最后其值为34.6bar。

(a) 容器中最初有多少摩尔空气? (提示: 见例6-2-3)。忽略固体CO₂所占的体积, 并假设在容器封闭以前, 逸散的CO₂数量可以忽略。

(b) 容器中气体的比摩尔体积(l/mol)和密度(g/l)的最终值是多少?

(c) 解释观察到的压力随时间的变化。

12. 含97% CO和3% CO₂的3.5ft³的气瓶送到工厂。在收

据上签字，注意到容器上压力表的读数为2000 psi。几天以后，又注意到表上的值为1875psi，这说明有严重的泄漏。气瓶所在的储藏室是9ft×12ft×7ft，通风不良。计算在发现泄漏时，室内CO的最大摩尔百分比，假设泄漏气体均匀分布于室内，室温恒为85°F，并符合理想气体行为。（对气瓶内气体来说，设为理想气体是一种不太好的假设；较好的方法要按题44做）

13. 在泡沫浮选器中从废水中除去油脂、油和轻质固体。空气鼓泡通过已加有起泡剂的废水；气泡载着废水中的轻物质升到表面，为泡沫捕获。泡沫和收集到的废物在表面被撇去，通过烧、埋等办法而除去。

某敞口泡沫浮选器每小时处理1万加仑的污水。每加仑污水需要约0.03ft³(STP)的空气。空气在容器10ft深处鼓泡通入；容器温度恒为70°F，气压是29.7inHg。气泡以1mm的平均直径，在相当于进口处水的静压头下进入水中。

(a) 在该进入状态下，空气的体积流率是多少？（注意空气不是在标准温度和压力下进入的）

(b) 当气泡到达表面时，其平均直径是多少？

14. 一直径为2m的气球在2atm的表压下充以氦气。于气球的底部悬一个篮子，一个人站在篮子中。系于篮子上的缆绳使球保持在地面上方。气球（不包括所含的气体），篮子，以及人的总质量为150kg。那天的温度是75°F，气压为760mmHg。

(a) 计算气球中氦的质量(kg)和重量(N)。

(b) 所系缆绳施于气球上的力是多少？（回忆，在浸入物体上的浮力等于被排出的流体——在这种情况下是空气的重量。忽略篮子和它内含物的体积。）

(c) 计算当所系缆绳释放时，气球和它的乘客最初的加速

度。

(d)假定在悬浮处的半空中加热气球，提高氮的温度。结果如何？为什么？

15.柯肯维特气体公司把丙烷气送往邻近一家诺克休化学公司的聚丙烯生产工厂。该工厂记录到的气体是 $12500\text{ft}^3/\text{h}$ ，在 4.7atm (表压)和 70°F 时。在柯肯维特公司为 8.5atm (表压)，温度也是 70°F 。诺克休公司以6美分/磅 C_3H_8 的价格付款给柯肯维特公司。

一天深夜，诺克休厂的工程师塞巴斯底安·高涅夫，一个实际上为兰西德塑料公司(诺克休公司主要竞争者)服务的间谍，使用一束很不牢固的拉索，以便把丙烷由柯肯维特-诺克休管线转移到一条通向邻近废料堆中部秘密的兰西德容器卡车装运站的地下管道中。为了掩人耳目，高涅夫弄到一个指示 4.7atm 的坏压力表，把它替换了诺克休工厂的压力表。他调节气体压力调节器，使真实表压为 1.8atm ，通过步话机指示在田野中的助手逐步打开兰西德管线，并告诉他保持在诺克休厂流量计读数为 $12500\text{ft}^3/\text{h}$ ，为了使人不怀疑诺克休厂仪表的读数，因此流速和压力都应正常显示。

计划按照原定意图进行着，直到其助手闻到气体，怀疑靠近阀门处有泄漏，点亮火柴查看他是否能准确定位时才被发现。

(a)在管线的柯肯维特公司端的流量计读数是多少？

(b)诺克休公司每月付给柯肯维特公司多少钱？

(c)兰西德厂的卡车准备装运的丙烷流率多大(lb/h)？

(d)结果如何？

16.成年人每分钟呼吸12次，每次大概吸入 500ml 空气。吸入气体和呼出气体的摩尔组成如下：

物 质	吸气(%)	呼气(%)
O ₂	20.6	15.1
CO ₂	0.0	3.7
N ₂	77.4	75.00
H ₂ O	$\frac{2.0}{100.0}$	$\frac{62.0}{100.0}$

在24℃和1atm时吸入气体,并在体温和体压(BTP)——37℃和1atm时呼出气体。氮不输入到肺的血液中,也不从中输出,于是 $(N_2)_{入} = (N_2)_{出}$ 。

(a)计算每分钟从肺气输送到血液或相反时O₂、CO₂和H₂O的质量。

(b)计算每吸入1ml空气时呼出空气的体积。

(c)单单通过呼吸,一个人以多大速率在丧失重量(g/min)?

17.含1mol%水蒸气的热空气于350°F和6.2psi以30000 ft³/h的速率流入织物干燥器,于220°F和1atm排出时带有10 mol% H₂O。计算:

(a)水的蒸发速率(lb_w/h)。

(b)排出空气流股的体积流率。

18.天然气含73%甲烷,12%乙烷,8%丙烷,4%正丁烷,以及3%异丁烷(体积)。该气体以1600m³/h的速率于28℃和7cm Hg(表压)输入炉内,在炉中与35%过量空气燃烧,计算所需空气的流率(m³(STP)/h)。

*19.燃气锅炉空气的流动由微型计算机控制器来控制。

* 计算机题

炉中所用的燃料气是由甲烷(A),乙烷(B),丙烷(C),正丁烷(D)和异丁烷(E)所组成的混合物。燃气的温度,压力和体积流率周期性地予以测量,与这些值成正比的电压信号输入计算机。此外,当用到一种新的进料气时,要用色谱法来分析该气体的样品,五种组分中每一个摩尔分率(x_A, x_B, \dots, x_E)确定后输入计算机。然后规定所需过量空气的百分数 PX ,计算机计算出所需空气的体积流率并把适当的信号传送到空气管线中的流速控制阀。

输入和输出信号之间的线性比例,相应的过程变量可以由下列校正数据求解:

燃料温度: $T = 20^\circ\text{C}$ $R_T = 3$

$T = 30^\circ\text{C}$ $R_T = 5.5$

燃料压力: $P_{\text{表}} = 0\text{cmHg}$, $R_P = 0$

$P_{\text{表}} = 5\text{cmHg}$, $R_P = 4$

燃料流率: $V_F = 0\text{m}^3/\text{h}$, $R_F = 0$

$V_F = 2 \times 10^4\text{m}^3/\text{h}$, $R_F = 7$

空气流率: $V_A = 0\text{m}^3(\text{STP})/\text{h}$, $R_A = 0$

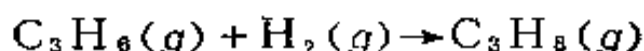
$V_A = 1 \times 10^5\text{m}^3(\text{STP})/\text{h}$, $R_A = 10$

(a) 编出读入 R_T 、 R_P 和 R_F 值,摩尔分率 x_A, x_B, \dots, x_E ,以及过量空气百分数 PX 的程序,并计算和打印出所需要的 R_i 值。

(b) 用题18的数据检验此程序。

20. 每分钟50升含80% (质量) CH_4 , 12% C_2H_6 , 其余为 N_2 的天然气, 于 75°C 和2 bar, 与120%过量空气燃烧。空气流量计经校正, 可读出标准温度和压力下的体积流率。当流速调到所需值时, 流量计的读数是多少?

21. 丙烯的加氢反应在间歇反应器中进行:



此摩尔量的丙烯和氢气于25℃和总绝压为32.0atm输入反应器,过一段时间以后,温度达到250℃。对此题可以假设符合理想气体行为,尽管在高压下所作的这种假设充其量不过是一种不完善的近似而已。

(a)如果反应于250℃进行完全,最终压力是多少?

(b)如果在温度于250℃时,压力为35.1atm,有多少百分数输入的丙烯已经反应了?

22. $P = 3\text{atm}$ 和 $T = 40^\circ\text{C}$ 时,某理想气体混合物含40% N_2 ,40% H_2 和20% O_2 (体积)。计算:

(a)每种组分的分压。

(b) N_2 的质量分率。

(c)气体的平均分子量。

(d)在20升气体中, O_2 的分体积。

23. 40℃和2atm时, O_2 和 N_2 的混合物中 O_2 的分压 $p_{\text{O}_2} = 435\text{mmHg}$ 。

(a)100kg气体中含有多少kg O_2 ?

(b)相对于标准状态下的纯 O_2 ,气体的比重是多少?

24. 1atm和200°F时,以20000ft³/h的速率流动的过程气体, H_2S 的分压 $p_{\text{H}_2\text{S}} = 0.0294\text{psi}$ 。气体通过洗涤塔时,92% H_2S 被除去。计算 H_2S 的除去速率(lb./h)。

25. 于220℃和1.1bar离开溶剂回收设备的气体,含有丙酮和干空气。气体流入冷冻压缩机,部分丙酮被冷凝。其余气体于10℃和40bar离开冷凝器。去冷凝器的进料中,丙酮的分压为0.110bar,在流出气体中则为0.133bar。以1m³输入冷凝器的气体为基准,计算冷凝丙酮的质量(kg)和离开冷凝器的气体的体积(m³)。

26. 氨是工业污水中的一种化学组分之一,在排放到江河

或港湾以前，必须经过工厂处理。常用二步法进行清除。首先是石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)加到废水中推动平衡向左进行



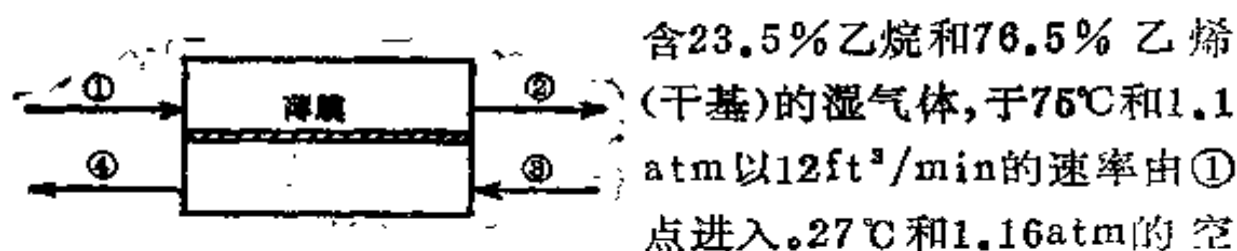
然后碱性废水通过一空气鼓泡塔，把氨除去。

每天有100万加仑含 $0.02\text{mol NH}_3/\text{mol H}_2\text{O}$ （假设所有的游离 NH_3 都不同于 NH_4^+ ）的碱性废水加入到在 20°C 下运行的解吸塔。在 20°C 和 21.3psi 下，空气鼓泡通过该塔。空气对废水的进料比是 $300\text{ft}^3/\text{gal}$ ，废水中90%的氨被除去。计算离塔气体的体积流率，以及这种气体中氨的分压。

27. 设购得的气瓶中，含有 $5\text{mol}\% \text{HCl} (\pm 0.1\%)$ 和95%氮。然而，进行的实验却不能得到合理的答案，于是怀疑在气瓶的气体中， HCl 的百分数事实上远高于规定值。

为了验证这个假设，让气体鼓泡通过20升水，时间恰好是1小时，进口气体于 10psi 的压力和 23°C 的温度进行测量。在进入吸收器以前，气体通过流量计，流速为 $2\text{l}/\text{min}$ 。在操作结束时，滴定吸收器溶液的样品，发现 HCl 浓度是 $0.0274\text{mol}/\text{l}$ ，规定的气体浓度是正确的吗？（假设全部 HCl 都为水所吸收。）

28. 逆流气体干燥器由被一薄膜隔开的两室组成，薄膜可渗透水而不能渗透其它任何气体。该装置示意如下：



湿度表测量流股①、②和③中水的浓度。湿度表的校正曲线在 y （水的摩尔分率）对 Q （湿度表读数）的半对数图上是一条通过点 $(y = 10^{-4}, Q =$

5) 和($y = 0.2, Q = 90$)的直线。记下下列数据:

点①: $Q = 86.0$; 点②: $Q = 58.1$; 点③: $Q = 12.8$

薄膜的表面积是 20ft^2 。

(a) 关联 V 对 Q 的方程是什么?

(b) 如果湿度表用来测量流股④的水浓度, 会得到什么读数?

(c) 水以多大速率从气体中除去? 计算 $\text{lb. H}_2\text{O}$ 除去/ ft^2 薄膜·天。

(d) 计算点③ O_2 、 N_2 和 H_2O 的分压, 以及该点有百万分之几(体积)的 H_2O 。

(e) 点②气体的摩尔组成(干基)是什么?

29. 燃料的绝热火焰温度是燃料在完全隔离的容器中完全燃烧所达到的温度。

可以做一个实验来测量环戊烷的绝热火焰温度。取 10.0ml 的液态环戊烷放到体积为 11.2 升的隔热良好的钢制容器中, 把容器隔绝空气密封起来, 将容器通空气加压, 使氧对环戊烷为化学计量比。然后点燃燃料, 开始记录最终温度。容器带有测量温度的热电偶和压力表。

(a) 如果室温是 27°C , 大气压是 1bar , 在点火以前, 压力表的读数应是多少?

(b) 假定在燃烧开始以后, 发现热电偶不能正常使用。试利用压力表最终读数 75.3bar 估算环戊烷的绝热火焰温度, 假设符合理想气体行为。

30. 氨被空气氧化生成 NO 和 H_2O 。混合进料含 50% 过量空气, 并于 600°C 、 8bar 进入反应器。95%的氨参与反应, 其余的分解为 H_2 和 N_2 ; 在这种情况下生成的氢又氧化成水。产物气体于 1000°C 、 1.05bar 离开反应器。计算(1产物气体/1输入

气体)量,以及产物气体的摩尔组成(干基)。(见例6-2-4)

31. 在硫酸生产过程中,含87wt % FeS_2 和13 % 惰性物的黄铁矿矿石,在炉中与干空气燃烧生成 Fe_2O_3 (固), SO_2 (气) 和少量 SO_3 (气)。离开炉子的气体通过催化转化器,大多数 SO_2 氧化成 SO_3 。转化器出口气体为 450°C 、1atm。

数据: 85 % 的黄铁矿转化

以硫完全氧化生成 SO_3 为基准, 输入40 % 过量空气

40 % FeS_2 燃烧生成 SO_2 , 其余的生成 SO_3

进入转化器的 SO_2 有96 % 氧化成 SO_3

计算每100kg 矿石燃烧所生成的产物气体的体积(m^3 , 标态), 以及该气体的摩尔组成。

32. 6号燃料油的元素分析为84wt % 碳、10 % 氢、1 % 硫, 其余为惰性物。这种油在蒸汽发生炉中与25 % 过量空气燃烧。空气预热到 175°C , 并于表压150mm H_2O 进入炉中。燃料中的硫和氢完全氧化, 5 % 的碳氧化成 CO , 其余的生成 CO_2 。

(a) 计算进料(m^3 空气)/(kg 油)之比。

(b) 计算烟气(干基)中 CO 的摩尔分率, 以及烟气中 SO_2 的ppm (百万分之几) (即在 10^6 mol 的湿烟气中有多少 mol SO_2)

33. 液态正戊烷以 $1.78 \text{ ft}^3/\text{min}$ 的速率流入加热室, 在加热室中与超过戊烷完全燃烧所需空气量25 % 的空气混合。所加入空气的温度和压力为 65°F 和60psi。加热的气体于 473°F 和45psi 离开加热室, 进入燃烧室, 90 % 戊烷在室中燃烧。产物气进入冷凝器, 水和未反应的戊烷被冷凝。冷凝器出口的气体为 35°F 和1atm (绝压)。

(a) 计算离开加热室气体的体积流率, 以及该流股中 O_2 的分压。

(b) 估算离开冷凝器液体的体积流率。

34. 含甲烷和乙烷的燃气以 $0.250 \text{ m}^3/\text{min}$ 的速率于 30°C 、 1.03 atm 输入炉内，与过量空气燃烧。烟气于 300°C 、 1 atm 以 $9.25 \text{ m}^3/\text{min}$ 的速率流动，其中 CO_2 的分压为 48.3 mmHg 。其余是 O_2 、 N_2 和 H_2O 。计算燃料中甲烷的摩尔分率。

35. 一氧化碳与氢于 700°F 通过 $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂反应生成甲醇。CO 和 H_2 的混合物以 $(2.00 \text{ mol H}_2/\text{mol CO})$ 的比于 100°F 被往复式压缩机压缩到 5000 psi 。进料气体预热到 615°F ，再进入催化床。产物气体通过冷凝器，甲醇被冷凝。有限反应物通过反应器时的单程转化率约为 25% 。空速，即进料气体的体积流率对催化床体积之比为 $(25000 \text{ ft}^3/\text{h})/(1 \text{ t}^3 \text{ 催化剂})$ 。

(a) 设计一产量为 $120 \text{ lb-mol CH}_3\text{OH/h}$ 的反应器。如果气体不打循环，估算压缩机必须要输送的体积流率，以及所需催化床的体积。

(b) 如果（正如实际所做的）由冷凝器来的气体循环回反应器，则压缩机仅需要输送新鲜进料气。假设生成的甲醇在冷凝器中完全回收，压缩机需输送多大的体积流率？（在实际中还并不如此；因为必须要放掉弛放气以免杂质的累积。）

36. 已设计了一个容器来测量反应 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 的平衡常数与温度之间的关系。为此，取一个安有压力表的 2 升 刚性密闭容器，排空，然后充以 NO_2 和 N_2O_4 的混合物，加热容器到 $T_0 = 473 \text{ K}$ ，在此温度已知气体基本上将是纯 NO_2 。该点的表压记录为 1.00 atm 。然后分级降低温度，记录在每个温度时的平衡表压。数据如下：

T(K)	473	350	335	315	300
P表(atm)	1.00 纯(NO ₂)	0.314	0.111	-0.087	-0.224

(a) 473 K时容器中有多少摩尔NO₂?

(b) 反应平衡常数为

$$K_p = p^2 \text{NO}_2 / p \text{N}_2\text{O}_4$$

式中 p_{NO_2} 和 $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ 是NO₂和N₂O₄的平衡分压。根据规定的 T 和 $P_{\text{表}}$ 推导出计算 $K_p(\text{atm})$ 的一个或一组方程。

(提示:从规定 n_1 和 n_2 为平衡时的NO₂和N₂O₄的摩尔数开始考虑)再计算 $T = 350 \text{ K}$ 、 335 K 、 315 K 和 300 K 时的 K_p 。

(c) 平衡常数随温度的变化如下式所示:

$$K_p = \alpha e^{-\beta/T}$$

用分题(b)的结果,按照图解曲线拟合法求 α 和 β 的值。

*37. 某反应的化学计量比为



反应在体积为 $V(\text{l})$ 的间歇反应器中进行,在温度 $T_0(\text{K})$ 和表压 $P_0(\text{atm})$ 下从纯B开始。温度逐步变化,记下每一温度时的平衡表压。写出计算机程序来完成下列各步(见题36所提示的计算步骤):

1. 读入 V 、 T_0 、 P_0 、 N (N 为温度-压力数据对的个数)的值,以及 $T(\text{K})$ 和 $P_{\text{表}}(\text{atm})$ 的平衡值。

2. 计算和打印出每个温度时的平衡常数值。

$$K_p(\text{atm}) = p_{\text{B}}^2 / p_{\text{A}}$$

3. 通过对下面表达式的线性化和利用最小二乘法(复习4-2节和附录A-1),计算和打印出下面表达式中 α 和 β 的数值

* 计算机题

$$Kp = \alpha e^{-i/T}$$

用题36中的 NO_2 - N_2O_4 反应的数据,检验此程序。

38.利用普遍化压缩因子图来估算下面两种情况的 z :

(a) 25°C 、300bar时的 N_2 。(将答案与表列值进行比较)

(b) -200°C 、350atm时的He。(不要忘记牛顿修正值)

39.某一气体的分子量为30,临界温度是 37°C ,临界压力是45bar。计算该气体在 192°C 和90bar时的密度(kg/m^3):

(a)如果是理想气体。

(b)如果气体服从于对应状态定律。(见例6-3-4)

40.50磅 CO_2 置于 5ft^3 的容器中。容器的完全极限是1600psi。用压缩因子图估算气体最大允许温度。

41.将氧从 25°C 、1atm连续压缩到 85°C 、1000atm。如果进入压缩机的流率为 $23\text{m}^3/\text{h}$,以同样单位表示的压缩 O_2 的体积流速是多少?可以假设压缩机进口气体符合理想气体行为,但出口则不符合。

42.某气体由20mol% CH_4 、30% C_2H_6 和50% C_3H_8 组成。20kg该气体在 90°C 时压缩到压力200bar。利用Kay规则计算气体的最终体积。

43. 4ft^3 气瓶排空后,充入45lb_m含10mol% N_2O ,其余是 N_2 的某气体。气体温度是 75°F 。利用压缩因子图求解下列各题:

(a)容器被充满以后,气瓶的表压是多少?

(b)存放气瓶的工厂着火,在气压达到4000psi时,气瓶阀门破裂。在破裂发生前的瞬间,气体温度是多少?

44.当理想气体定律不适用时,利用Kay规则重做题12。

45.用牛顿规则(附录A-2)求解下列方程,给出 $f(x)$ 和 $f'(x)$ 的表达式。

(a) $x^2 = \cos x$ (这个方程有多少个根?)

(b) $P\hat{V} = RT(1 + \frac{B}{\hat{V}} + \frac{C}{\hat{V}^2})$; P, T, R, B 和 C 已知。

(c) $x^2 y + 4e^{1/y} = 7$; y 是已知的。

46. 范德华状态方程

$$(P + \frac{a}{\hat{V}^2})(\hat{V} - b) = RT$$

空气的 a 和 b 常数值为

$$a = 1.33 \text{ atm} (\frac{1}{\text{mol}})^2, b = 0.0366 \text{ l/mol}$$

2kg 空气于 -100°C 和 50 atm 装在容器中。利用范德华方程和牛顿规则(附录 A-2)估算容器的体积, 用理想气体定律得到估算的初值。当 \hat{V} 的变化分率在两次迭代间小于 0.01 时停止运算。

*47. 用牛顿方法, 根据给定的 P 和 T 的值解范德华方程(见题 46)中 \hat{V} 的计算机程序, 当 \hat{V} 的变化分率在两次迭代间为 ϵ 时, 停止运算。使所编程序能为算出的 \hat{V} 读入和打印出 a 、 b 、 ϵ 的值, 以及 (P, T) 数据对的个数; 然后对每一对数据, 读入 P 和 T , 计算 \hat{V} , 打印出 P, T, \hat{V} , 以及达到收敛时的迭代次数。要使迭代次数的上限为 10 次, 这样程序就不会无限循环。最后, 用题 46 的数据检验该程序。

*48. 今需计算与规定压力和温度相对应的纯乙烯的一组比容。这些计算需要很高的精度, 因此决定采用 Benedict-

* 计算机题

Webb-Rubin方程;而且,因为要计算很多体积,所以考虑用计算机程序来完成此计算。

因为式(6-3-2)不能明确地解出 \hat{V} ,所以必须利用试差法,但是方程中关于 \hat{V} 的函数关系的复杂性不便使用牛顿方法。代而采用下列改进方法:

1.通过把所有各项移到一边,以 $f(\hat{V})=0$ 的形式写出BWR方程。

2.选择初值 \hat{V}_0 。(很快可以作出合适的选择),并计算 $f_0 = f(\hat{V}_0)$ 。

3.选择 $\Delta\hat{V} = 0.02\hat{V}_0$,令 $\hat{V}_1 = \hat{V}_0 + \Delta\hat{V}$,计算 $f_1 = f(\hat{V}_1)$ 。如果 f_1 比 f_0 远离0,则改变 $\Delta\hat{V}$ 的正负号,并重复这一步。

4.令 $\hat{V}_n = \hat{V}_{n-1} + \Delta\hat{V}$,继续计算 $f(\hat{V}_n)$,直到在两次相邻的迭代中, f 的正负号改变为止。所需的 \hat{V} 值必定位于 \hat{V}_n 和 \hat{V}_{n-1} 之间。

5.令 $(\Delta\hat{V})_{\text{新}} = -0.1(\Delta\hat{V})_{\text{原}}$,从 \hat{V}_n 起重新进行分步步骤,直到 f 再次变更符号。

6.通过在最后两对 (f, \hat{V}) 之间内插的方法,估算 $f=0$ 时的 \hat{V} 值。不难证明, \hat{V} 可用下式进行计算:

$$\hat{V} \approx \hat{V}_{n-1} - \frac{f_{n-1}}{f_n - f_{n-1}} (\hat{V}_n - \hat{V}_{n-1})$$

(a) 编出完成这个过程的程序。读入计算 \hat{V} 的 (P, T) 数

据对的个数，然后对每一对数据计算 \hat{V} 。写出子程序完成 $f(\hat{V})$ 的计算。使程序打印出每一个 \hat{V} 和 f 的计算值，以便能看到研究如何进行。

(b)通过计算 $T=340\text{K}$ 和 $P=126(\text{atm})$ 时的 \hat{V} (1/mol) 检验该程序。将所得结果与普遍化压缩因子图得到的结果进行比较。

第七章 多相体系

化学工程师虽然对许多过程的化学反应感兴趣，工业过程中大多数单元操作却不含有反应。许多过程设备只是个不同组成的混合流股的简单混合器——可能是反应物在进入反应器以前混合，也可能是产物组分进行混合。其它许多过程设备中进行物理分离，即混合物的组分分离成两种或更多组分。

一般来说，分离过程含有两相：或是气相和液相，固相和液相，气相和固相，或是两种不混溶的液体。原因是分离两个相比比较容易——事实上，由于密度差别较大，它们本身就有彼此分离的趋势——但是分离单相内的不同组分是困难的。因此大部分工艺在设计混和物组分分离时的想法是要使组分分成不同的相，然后分离各相。

例如，假定想把含等量苯和甲醇的混合物分为各自的组分，只要混合物完全是液体或气体，就没有切实可行的方法单独除去这种或那种分子。然而，却有几种可能的方法完成两相体系的分离，这里面包括：

1. 加热两种物质的液体混合物，将蒸出的蒸气冷凝并除去(蒸馏)。苯和甲醇都会蒸发到某一程度，但是甲醇较易挥发；所以蒸出的蒸气中甲醇比较多，残留液体中含苯比较多。在适当的条件下，重复使用这种过程，可使两种组分达到近于完全分离。

2. 冷却液态混合物，过滤出生成的结晶体(结晶过程)。

苯在 5.5°C 凝固,甲醇在 -97°C 凝固,因此在适当的条件下,可以回收几乎是纯的结晶苯。

3.让液态混合物同一种能溶解某一组分而与另一组分不混溶的溶剂接触,然后分离两相(液液萃取)。例如,水和甲醇是混溶的,但和苯不混溶。如果水和一种原溶液混合,它就可以溶解大量甲醇,而几乎不溶解苯;然后使混合物分层,形成水(+甲醇)和苯(+甲醇)两相,就易于分离。

为了设计分离过程设备的需要,必须了解所处理体系的某些物性。例如,在设计蒸馏塔以前,必须了解每种进料组分的挥发性,这就需要知道各种物质的蒸气压与温度的关系。为了设计析出并除去溶液中溶盐的结晶器,必须知道盐的溶解度与温度的关系。为了设计用于苯-甲醇分离过程的水溶液萃取塔,必须知道甲醇的分配系数或平衡比,即水相中甲醇的摩尔分率与苯相中甲醇的摩尔分率之比。

本章将讨论那些决定两相体系行为的物性和定律,说明这些定律应如何包含在分离过程设备的物料衡算式中。7-1节讨论只有一种组分的多相体系的性质,其余部分将继续讨论多组分体系。7-2节介绍关于体系中组分数、相数与体系变量(其值可任意规定)间关系的相律。7-3节到7-6节叙述多组分气-液体系,固体在液体中的溶液,以及含两种不混溶或部分混溶液体的体系。

思考题

提出一种适用于完成下列每种分离的方法。

1.将原油分离为易挥发的低分子量的化合物(石脑油,用来制造汽油和轻化工产品),中等分子量的化合物(用于燃油),以及不挥发的高分子量化合物(用于润滑油)。

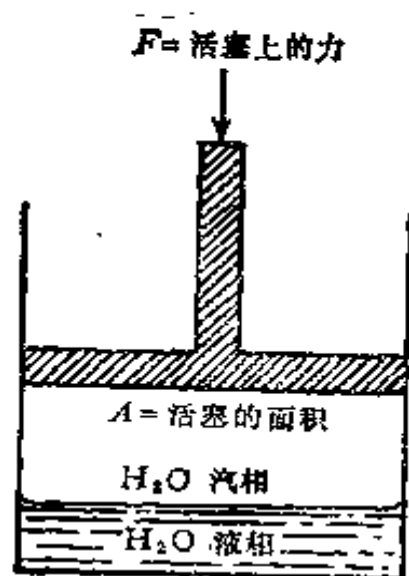
2. 从漂白的木纸浆中除去水。
3. 从盐溶液(例如海水)中制取淡水。
4. 从 N_2 、 H_2 和 NH_3 的混合物中分离 NH_3 。氨极易溶于水;且在 -33.4°C 冷凝。

7-1 单组分 相平衡

7-1a 相图

在大多数一定的温度和压力下, 单一的纯物质在平衡时通常总以固体、液体或气体存在, 但是, 在某些温度和压力下, 也可共存两相甚至三相。例如, 纯水在 130°C 和 100mmHg 时是气体, 在 -40°C 和 10atm 时是固体, 但是在 100°C 和 1atm 时, 它可以是气体, 液体或者两者的混和物, 在约 0.0098°C 和 4.58mmHg 时, 它可以是固体、液体、气体或者三者任意比例的混合物。

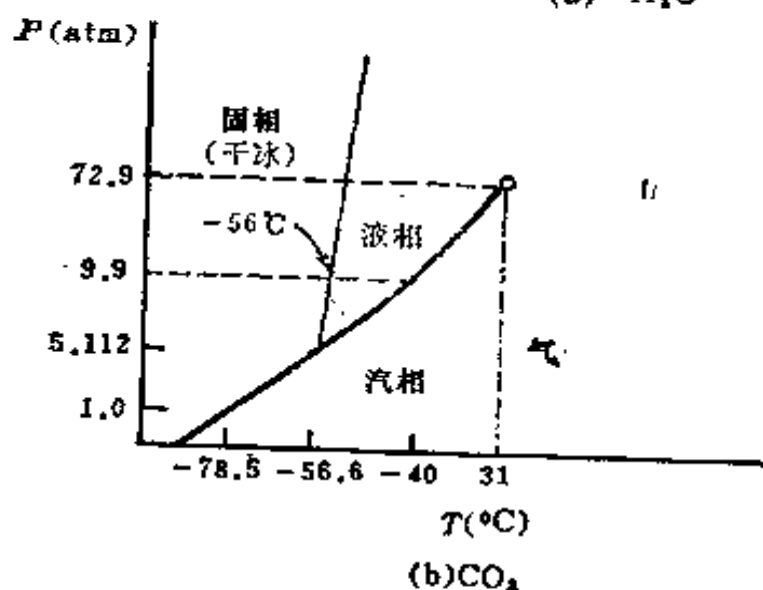
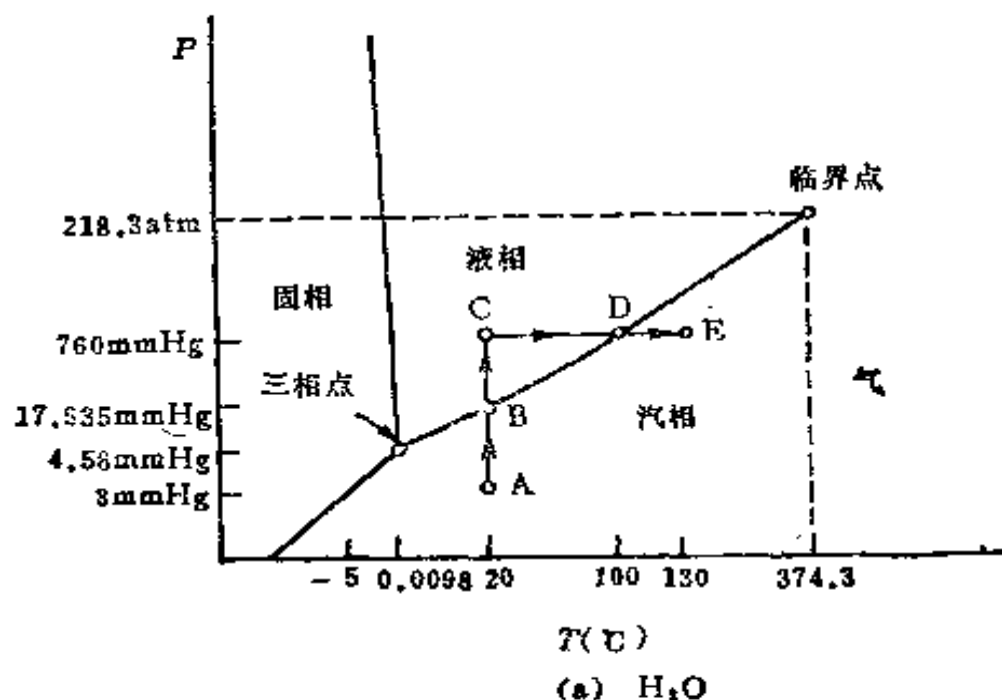
纯物质的相图是压力对温度的图, 它表明了物质以固体,



液体和气体方式存在时的条件。单相区之间的边界线表示两相可以共存的 P - T 值。水和二氧化碳的相图如图7-1-1。

相图的含义和所起的作用可通过一个假想的实验予以说明。纯水放在一个密封的、可移动的活塞装配的真气空缸中, 如左图所示。能向气缸加热或收回热量, 以便容器内的温度调

节可按需要进行调节，气缸内的绝对压力(等于 F/A)同样能通过改变活塞上的力 F 而加以调节。

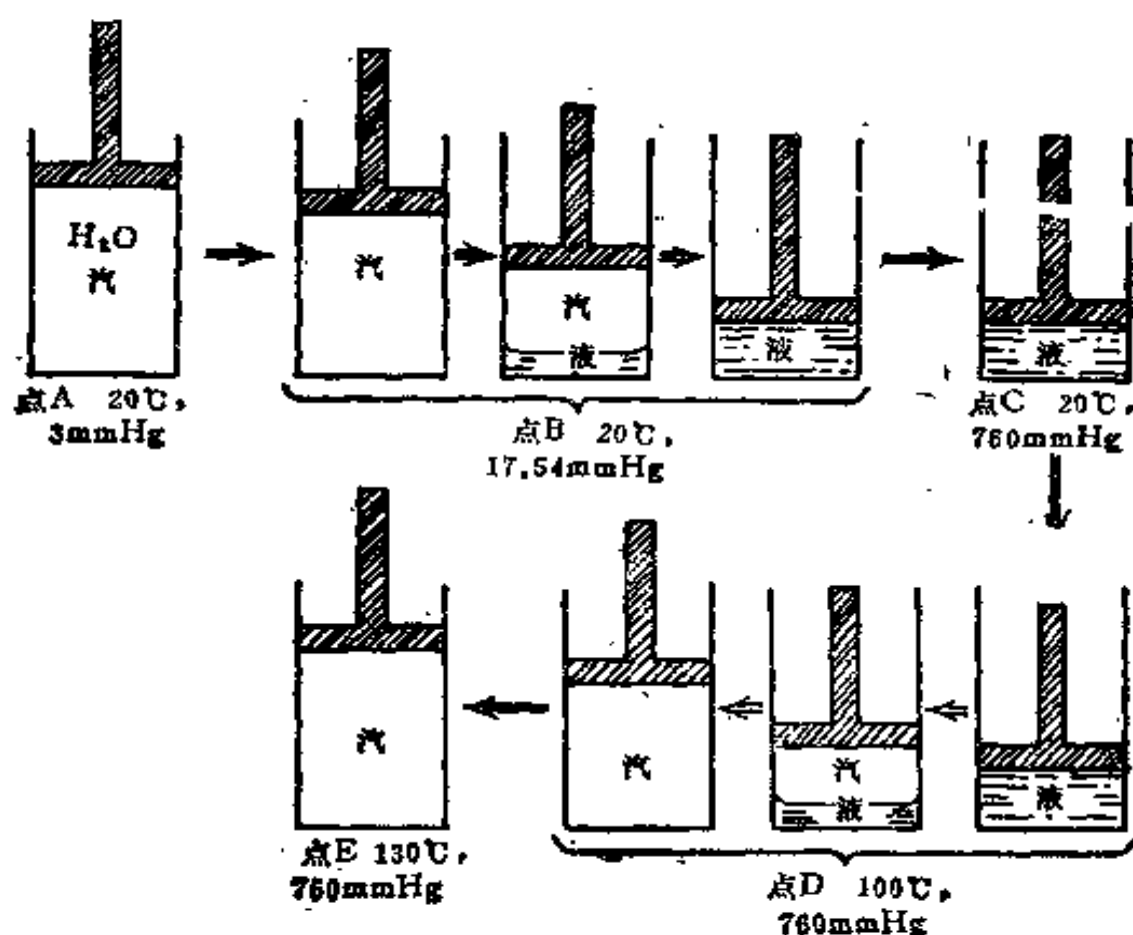


假定体系从 $T = 20^{\circ}\text{C}$ 开始，将压力调到某值，使体系压力为3 mmHg。如相图所示，水在这样的状态下

图7-1-1 H_2O 和 CO_2 的相图

只能以蒸气形式存在，这样在容器中的任何液体开始蒸发(沸腾)，直到 20°C 和3 mmHg。容器内最后只含有水蒸气(图7-1-1a上的点A)。

现在假定缓慢地增加活塞上的力，而体系的温度保持在 20°C ，直到气缸中的压力达到 760mmHg ，然后又在保持压力恒定的情况下，将体系加热，直到温度达到 130°C 。在这整个过程中，水的状态由图7-1-1a上的途径 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ 确定。体系在过程不同阶段的状态如下图所示。



注意到所有相的转变—— B 点的冷凝， D 点的蒸发——都在相图的边界处取得，在转变完全以前，体系不会离开这些边界。

几个常用术语可以参考相图加以解释。

1. 如果对某物质， T 和 P 相当于气-液平衡曲线上的一点， P 是该物质在温度 T 时的蒸气压，则 T 是该物质在压力 P 时的

沸点。

2. 某物质在 $P = 1\text{atm}$ 时的沸点是该物质的正常沸点。

3. 如果 (T, P) 落在固-气平衡曲线上, 则 P 是固体在温度 T 时的蒸气压, 而 T 是在压力 P 下的升华点。

4. 如果 (T, P) 落在固-液平衡曲线上, T 是在压力 P 下的熔点或冰点。

5. 固相、液相、气相能共存的点 (T, P) 称为物质的三相点。

许多物质的正常沸点和熔点可查一般理化手册, 更多物质的正常沸点和熔点则列于化学工程师手册3-6到3-44页上, 蒸气压列于该手册的3-45到3-67页上。测定蒸气压的方法在7-1b节中叙述。

思考题

(参考图7-1-1)

1. H_2O 在 3mmHg 下的升华点是多少? 冰在 -5°C 时的蒸气压是多少?

2. CO_2 的三相点是什么?

3. 当纯 CO_2 的压力在 -78.5°C 时从 1atm 上升到 9.9atm , 然后温度于 9.9atm 从 -78.5°C 上升到 0°C 时, 叙述有何变化发生?

4. CO_2 在 -78.5°C 和 -40°C 时蒸气压各是多少?

5. CO_2 在 1atm 下的升华点是多少? 在 9.9atm 下的熔点是多少? 在后一压力下的沸点是多少?

7-1b 蒸气压的测定: 克劳修斯-克拉贝隆 (Clausius - Clapeyron) 方程, 考克斯 (COX) 图和安托因 (Antoine) 方

在过程分析中，经常需要知道过程流股组分的蒸气压 p^* 。然而，查找文献往往只能得到非所需的那个温度下的蒸气压，或者根本就查不到数据。

解决这个问题的一个办法是测量所需温度的 p^* ；然而这样做总是不方便，要是只能找到一个近似值显然会产生许多麻烦，一种替代办法是利用 $p^*(T)$ 的经验式，估算蒸气压。Reid, Prausnitz 和 Sherwood 总结并比较了各个蒸气压估算式，其中几个在下面给出。

在纯物质蒸气压 p^* 和绝对温度 T 之间的近似表达式是克劳修斯-克拉贝隆方程

$$\ln p^* = -\frac{\Delta \hat{H}_v}{RT} + B \quad (7-1-1)$$

式中， R 是气体常数

B 是随物质种类不同而变化的常数

$\Delta \hat{H}_v$ 是汽化潜热，即汽化 1 mol 液体所需的能量

按照这个方程， $\ln p^*$ 对 $1/T$ 制图（或 p^* 对 $1/T$ 的半对数制图）应为一一直线，斜率为 $-\Delta \hat{H}_v/R$ ，截距为 B 。

克劳修斯-克拉贝隆方程是通过作几个假设从精确的热力学关系式推导而得的，主要的一个假设是汽化热 $\Delta \hat{H}_v$ 不随 T 而改变。这个假设一般来说是无效的，对大多数物质， $\ln p^*$ 对 $1/T$ 制图明显地不成直线关系；尽管如此，如果在比较小的温度范围内内插蒸气压，此方程能取得足够满意的结果。

如果已知某一温度 T_0 时的 $\Delta \hat{H}_0$ 和 P^* ，就能解出克劳修

斯-克拉贝隆方程中的 B ，然后利用这个方程来估算接近 T_0 的任一温度时的 p^* 。如果有 p^* 对 T 的数据，就能画出 $\ln p^*$ 对 $1/T$ 的图，并用图解的方法或利用最小二乘法求出 $\Delta \hat{H}_v/R$ 和 B 。

例7-1-1 利用克劳修斯-克拉贝隆方程估算蒸气压
测得两个温度下苯的蒸气压，得到如下结果：

$$T_1 = 7.6^\circ\text{C}, \quad p_1^* = 40 \text{ mmHg}$$

$$T_2 = 15.4^\circ\text{C}, \quad p_2^* = 60 \text{ mmHg}$$

计算克劳修斯-克拉贝隆方程的各参数，然后利用该方程估算 42.2°C 时的 p^* 。

解

p^*	$T(^{\circ}\text{C})$	$T(\text{K})$
40 mmHg	7.6 $^{\circ}\text{C}$	280.8
60 mmHg	15.4 $^{\circ}\text{C}$	288.6

在 $\ln p^*$ 对 $1/T$ 的图上通过这两个数据点的直线的斜率是

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta \hat{H}_v}{R} &= \frac{\ln(p_2^*/p_1^*)}{[(1/T_2) - (1/T_1)]} = \frac{T_1 T_2 \ln(p_2^*/p_1^*)}{(T_1 - T_2)} \\ &= \frac{(280.8 \text{ K})(288.6 \text{ K}) \ln(60 \text{ mmHg}/40 \text{ mmHg})}{(280.8 - 288.6) (\text{K})} \\ &= -4213 \text{ K} \end{aligned}$$

从式(7-1-1)得到的截距 B 为

$$\begin{aligned} B = \ln p_1^* &= \frac{\Delta \hat{H}_v}{RT_1} \\ &= \ln 40 + (4213/280.8) = 18.69 \end{aligned}$$

因此，克劳修斯-克拉贝隆方程为

$$\ln p^* = -\frac{4213}{T(\text{K})} + 18.69, \quad p^* \text{ 的单位为 mmHg}$$

检验: $T = 15.4^{\circ}\text{C} = 288.6\text{K}$

$$\ln p^* = -\frac{4213}{288.6} + 18.69 = 4.093$$

$$p^* = \exp(4.093) = 60\text{mmHg}$$

最后, 当 $T = 42.2^{\circ}\text{C} = 315.4\text{K}$

$$\ln p^* = -\frac{4213}{315.4} + 18.69 = 5.334$$

$$p^* = \exp(5.334) = 207\text{mmHg}$$

化学工程师手册3-49页上列出了苯在 42.2°C 时的蒸气压是 200mmHg , 因此, 使用克劳修斯-克拉贝隆方程所得结果的计算误差约为3.5%。

注意, 如果需要, 苯的汽化热 $\Delta\hat{H}_v$ 可以从克劳修斯-克拉贝隆图的斜率 $(-\Delta\hat{H}_v/R)$ 计算为

$$\begin{aligned}\Delta H_v &= (\Delta\hat{H}_v/R) (R) \\ &= \frac{4213\text{K}}{8.314\text{J/mol}\cdot\text{K}} = 35030\text{ J/mol}\end{aligned}$$

1923年, 考克斯(E. R. Cox)提出了一种标绘蒸气压数据的方法, 可以在广泛的温度范围内得到直线。该方法是选择一种其蒸气压与温度关系已知的参考物质(最常用的是水), 画出 $\lg p^*$ 对 $\lg p^*$ 的图, p^* 和 p^* 分别为在同一温度下, 所需物质和参考物质的蒸气压。(见图7-1-2)

为了从两个或更多个 $p^*(T)$ 的已知值作出这张图——称为等温参考物质图, 必须查出参考物质在一系列温度 $\{T_i\}$ 时的蒸气压 p^* , 并在对数坐标纸上作出 $p^*(T_i)$ 对 $p^*(T_i)$ 的图。通常按此法通过各点能绘出直线, 然后可以从 $p^*(T)$ 的已知值求出任何 T 时的 p^* 。

在作这种类型的图时常用到另一种方法。图的正常用处

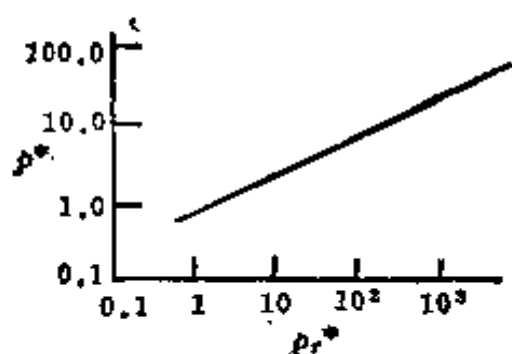


图7-1-2 参考物质的
蒸气压关系图

是求某已知 T 时的 p^* ; p_r^* 仅仅是用来关联这些变量的一个中间量。如果 $T(p_r^*)$ 的值在第二横坐标轴上表示出来的话,就能够避免对每一给定的温度必定要查找 p_r^* (见图7-1-3)。

现在为了求出 $p^*(T)$,只需要查出新的横坐标轴上的 T ,

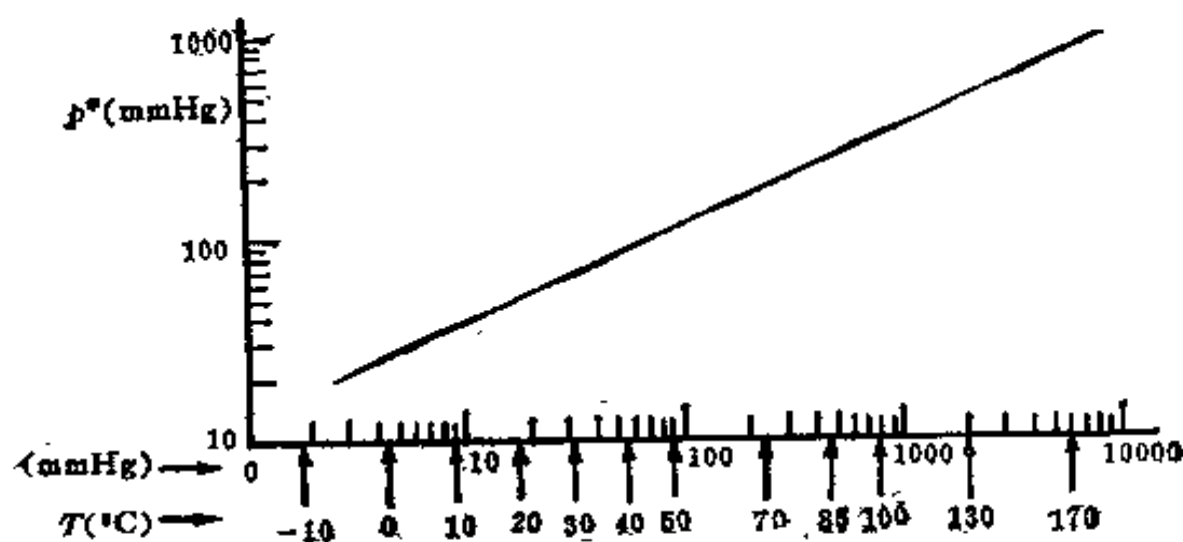


图7-1-3参考物质图: 水的温度坐标在横轴上

$p_r^*(t)$ 值在同样的横坐标上的标值,便可用 p^* 对 p_r^* 的曲线求出 $p^*(T)$ 。

但可注意到,已经不再需要 p_r^* 标度,因为一旦在横坐标上找到 T ,就能直接求出 p^* 。因此 p_r^* 标度可以省略,这样得到的图称为考克斯图,即如图7-1-3所示的纵坐标为 $\lg p^*$,横轴为温度标度。具有这种坐标轴的专门标绘纸,有时称为蒸气压纸,是能够买到的。各种物质的考克斯图示于图7-1-4。

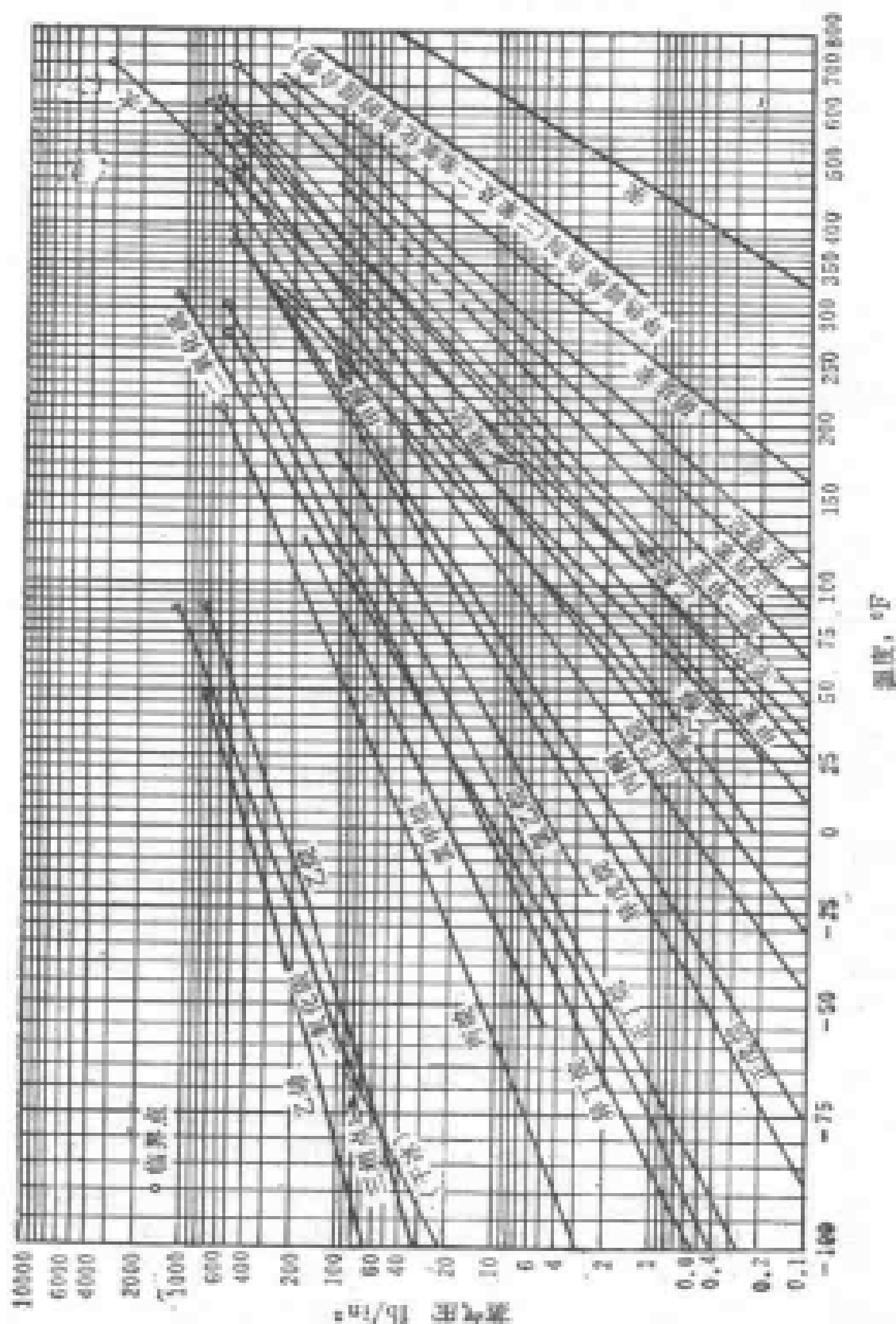


图7-1-4 COX蒸汽压图

用杜林(Duhring)图也可以得到直线关联图,杜林图是具有确定蒸气压物质的温度对具有同样蒸气压的参考物质的温度图。这些图绘制和使用的原则与考克斯图相同。

一个能相当好地关联蒸气压-温度数据的比较简单的经验方程是安托因方程。

$$\lg p^* = A - \frac{B}{T + C} \quad (7-1-2)$$

当计算出 $q = \lg p^*$ 时,可以把 p^* 复原为 q 或10 的对数。一些化合物的 A 、 B 和 C 的值列于表7-1-1。

表7-1-1 安托因方程常数

$$\lg p^* = A - \frac{B}{T + C} \quad P^* \text{ 用 mmHg} \quad T \text{ 用 } ^\circ\text{C}$$

物 质	分 子 式	范围($^\circ\text{C}$)	A	B	C
乙 醛	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$-45 \sim +70$	6.81029	992.0	230
乙 酸	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$0 \sim +36$	7.80307	1651.2	225
		$+36 \sim +170$	7.18807	1416.7	211
丙 酮	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	—	7.02447	1161.0	224
氨	NH_3	$-83 \sim +60$	7.55466	1002.711	247.885
苯	C_6H_6	—	6.90565	1211.033	220.790
四氯化碳	CCl_4	—	6.93390	1242.43	230.0
氯 苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$0 \sim +42$	7.10690	1500.0	224.0
		$+42 \sim +230$	6.94504	1413.12	216.0
氯 仿	CHCl_3	$-30 \sim +150$	6.90328	1663.03	227.4
环 乙 烷	C_6H_{12}	$-50 \sim +200$	6.84498	1203.523	222.863
乙酸乙酯	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$-20 \sim +150$	7.09303	1233.71	217.0
二 醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	—	8.04434	1554.3	222.65
乙 苯	C_8H_{10}	—	6.95719	1424.255	213.206
n -庚 烷	C_7H_{16}	—	6.90240	1268.115	216.900
n -己 烷	C_6H_{14}	—	6.87776	1171.530	224.366

续 表

物 质	分子式	范围(°C)	A	B	C
甲 醇	CH ₄ O	-20~+140	7.87863	1473.11	230.0
甲基乙基酮	C ₄ H ₈ O	—	6.97421	1209.6	216
n-戊 烷	C ₅ H ₁₂	—	6.85221	1064.63	232.000
异 戊 烷	C ₅ H ₁₂	—	6.78867	1020.012	233.097
苯 乙 烯	C ₈ H ₈	—	6.92409	1420.0	206
甲 苯	C ₇ H ₈	—	6.95334	1343.943	219.377
水	H ₂ O	0~60	8.10765	1750.286	235.0
		60~150	7.96681	1668.21	228.0

思考题

1. 需要知道87°C时的正己烷的蒸气压。举出两种可用容易获得的资料,以得到或测定这个量的方法。

2. 假定给出某物质在三个很小间隔的温度 T_1 , T_2 和 T_3 时的蒸气压 p^* ,并想要求出远离这三个温度的第四个温度 T_4 的 p^* 。如果利用克劳修斯-克拉贝隆方程来关联 p^* 和 T ,如何标绘数据并外推到 T_4 ?

3. 为什么在题2中用考克斯图来作图并外推数据,比用克劳修斯-克拉贝隆方程为好?

7-2 吉布斯相律

当两相彼此接触时,通常发生各相组分的再分配,即各种物质的蒸发、冷凝、溶解或沉淀,直到达到两相的温度和压力相同,各相的组成不再随时间变化的平衡状态为止。

假定有一个含有三种分布于气相和液相之间的A、B和C组分的密闭容器,并想对某人充分详细地说明这个体系的状

况,以便这个人能正确地理解这些情况。规定体系的温度和压力,每相的质量,每一相中两种组分的质量或摩尔分率必定是足够的;然而,这些变量并不都是独立的——一旦规定了其中的几个以后,其解就随体系组分的物性而定。

描述过程体系状态的变量可分为两类:广度变量,它们与体系的尺寸有关;强度变量,与体系的尺寸无关。质量和体积属于广度变量;强度变量包括温度、压力、密度和比容,以及体系各组分的质量分率和摩尔分率。

一个体系在平衡时能独立规定的强度变量数称为体系的自由度数。令

η = 体系中的相数

m = 化学物质数

F = 自由度数

F 、 η 和 m 之间的相对关系由吉布斯相律确定。如果体系组分之间不发生反应,相律为

$$F = 2 + m - \eta \quad (7-2-1)$$

如果在体系组分之间存在着 r 个独立反应,并且反应达到平衡,则此式中 m 的值必须减去 r 。

下面的例子介绍了相律对几种体系的应用。本章的其余部分说明一旦规定了允许的变量数后,如何用平衡关系确定剩下的体系强度和变量。

例7-2-1 相律

规定了下列各平衡体系的自由度数:

(a) 纯液态水

一相 ($\eta = 1$), 一组分 ($m = 1$)

$$F = 2 + 1 - 1 = 2$$

因此可以任意规定两个强度变量(T 和 P) (然而,记住只有在

T 和 P 的一定的范围内,水才能以液态存在)。

(b) 冰和液态水的混合物

$$\eta = 2, m = 1$$

$$F = 2 + 1 - 2 = 1$$

于是只能规定一个变量(T 或 P)。如果选定了某个 T 值的话, P 值可以随之确定(这可以从 H_2O 相图上的固-液平衡曲线看到)。

(c) 纯液态丙酮和丙酮蒸气及氮处于平衡中

$$\eta = 2, m = 2$$

$$F = 2 + 2 - 2 = 2$$

因此可以规定两个变量:一个是 T ,另一个是 P ;也可以一个是气相质量或摩尔分率(丙酮或 N_2 之一),另一个是 T 或 P 之一,第三个变量则可以随之被确定。(如何确定它是7-3节的内容)

思考题

1. 解释并举出广度和强度变量的例子。解释“体系自由度的数目”。何谓相律?

2. 利用相律来确定下列各平衡体系的自由度。

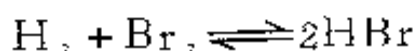
(a) 液态水、冰和水蒸气混合物。

(b) 在 $NaCl$ 水溶液中的 $NaCl$ 晶体。

(c) 湿空气和冷凝水处于平衡(干空气可以认为是一个单一的物质)。

(d) 四种液态烃的混合物,与一种烃的固体晶体以及含有所有四种物质蒸气的气相处于平衡。

(e) H_2 , Br_2 和 HBr 的气体混合物的单一反应



已达到平衡。(见式(7-2-1) F 的注意部分)

7-3 气-液体系：一个可冷凝的组分

包括几个组分，其中只有一种在过程状态下能以液态存在的体系，在工业过程中是常见的。包含这种体系的分离过程有蒸发、干燥和增湿，它们全都使液体向气相转移，冷凝和除湿则包括了可冷凝物质从气体到液相的转移。

假定把液态水导入最初含有干空气的容器中，容器中的起始温度和压力恒定在75℃和760mmHg。起先气相不含水($P_{H_2O} = 0$)，所以水分子开始蒸发。气相中水的摩尔分率 y_{H_2O} 增大， $P_{H_2O} = y_{H_2O} P$ 。(在写出这一表达式时，假设气相符合理想气体行为)然而，最后气相中的水量达到这样一种情况，即由于蒸发，水分子进入气相的速率与因冷凝而使水离开气相的速率相等，此后每相的数量或组分都不发生变化。于是说气相被水饱和，即气体容纳了在体系温度和压力下能够保持住的全部的水，气相中的水称为饱和蒸汽。

对这个平衡体系应用相律。因为有两相和两种组分，

$$F = 2 + m - \eta = 2$$

这意味着三个强度变量 T , P 和 y_{H_2O} 中只有两个能任意地规定，并且一旦首先确定了两个变量，则必定存在能唯一地确定第三个变量值的关系式。

在广泛的条件范围内描述气-液体系行为的一个定律提供了所需的关系式。如果于温度 T 和压力 P 的某种气体含有摩尔分率为 y_i (mol蒸气/mol总气) 的饱和蒸气，如果这种蒸气是在温度降低时能冷凝的唯一的一种物质，则气体中蒸气的分压等于在体系温度下纯组分蒸气压力 $P_i^*(l)^*$ 。

$p_v = y_v P = p_v^*(T)$ 饱和条件, 单一可冷凝物质(7-3-1)

式(7-3-1)是用来研究含有一种可冷凝组分的气-液体系统的基本关系式。正如会立刻发现的那样, 在遇到这种体系时, 会产生很多问题, 但是它们最终都归结为要知道变量 y_v , P 和 T 中的两个, 以及利用式(7-3-1)求出第三个。

例7-3-1 饱和的气体-蒸气体系的组成

在 $T = 75^\circ\text{C}$ 和 $P = 760\text{ mmHg}$ 时, 处于平衡的空气和液态水置于一密闭容器中。计算气相的摩尔组成。

解 因为气体和液体处于平衡, 空气必定被水蒸气饱和(如果不是这种情况, 更多的水会蒸发), 因此可用式(7-3-1)。

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^*(75^\circ\text{C})/P$$

查得 $p_{\text{H}_2\text{O}}^*(75^\circ\text{C}) = 289\text{ mmHg}$ 。所以

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{289\text{ mmHg}}{760\text{ mmHg}} = 0.380 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol}}$$

$$y_{\text{干空气}} = 1 - y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.620 \frac{\text{mol 干空气}}{\text{mol}}$$

和气-液体系统行为有关的几点重要事项以及用于描述这种体系状态的几个术语概括如下。

1. 与液体处于平衡的那种气体必定被该液体饱和。

2. 平衡时, 含有单一可冷凝组分的气体混合物中, 蒸气的分压不可能超过在体系温度下纯组分的蒸气压。如果 $p_v = P_v^*$, 则蒸气是饱和的; 增大 p_v 的任何一种尝试——无论是加入更多的蒸气到气相中还是通过增加总压——必然导致冷

* 这个规则是称为拉乌尔定律的多组分液体混合物更普遍原理的一个特例。除了在非常高的压力和非常低的温度下, 它是一种相当好的近似算法。拉乌尔定律的更一般形式在7-15节中介绍。

凝。

3. 存在于气体中的蒸气, 小于其饱和量时称为过热蒸气, 对这种蒸气

$$p_v = y_v P < p_v^*(T) \text{ 过热条件, 单一可冷凝物质} \quad (7-3-2)$$

因为只有饱和蒸气能够冷凝(为什么?), 为了要在含有过热蒸气的体系中达到冷凝, 必须改变(7-3-2)式中的一个或多个变量, 以便使不等式成为等式。这能用几种方法来进行, 例如在恒温时增加压力(左边增加, 而右边保持不变), 或者在恒压下减小温度(左边不变, 右边减小)。

4. 如果含有单一过热蒸气的某气体在恒压下冷却, 蒸气开始饱和时的温度称做该气体的露点。由饱和状态时的式(7-3-1), 有

$$p_v = y_v P = p_v^*(T_{dp}) \quad (7-3-3)$$

气体温度与其露点之间的差叫做气体的过热度。如果量 y_v , P 和 T_{dp} (或相当于气体的温度和过热度) 中的任何两个已知, 第三个量就可以从式(7-3-3)和 p_v^* 对 T 的表或图求得。

例7-3-2 冷凝器的物料衡算

在 100°C 和 5260mmHg 时, 某空气流股含 10% 的水 (体积)。

(a) 计算空气的露点和水蒸气的过热度。

(b) 计算蒸气冷凝的百分数和气相的最终组成, 如果气体在恒压下冷却到 80°C 。

(c) 计算冷凝百分数和最终气相组成, 如果气体不是被冷却, 而是等温压缩到 8500mmHg 。

解 (a) $P_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{H}_2\text{O}} p = (0.1)(5260\text{mmHg}) = 526\text{mmHg}$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^*(100^\circ\text{C}) = 760 \text{ mmHg} > p_{\text{H}_2\text{O}}$$

所以蒸气是过热的。由式(7-3-3)

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^*(T_{\text{CP}}) = 526 \text{ mmHg}$$

查得

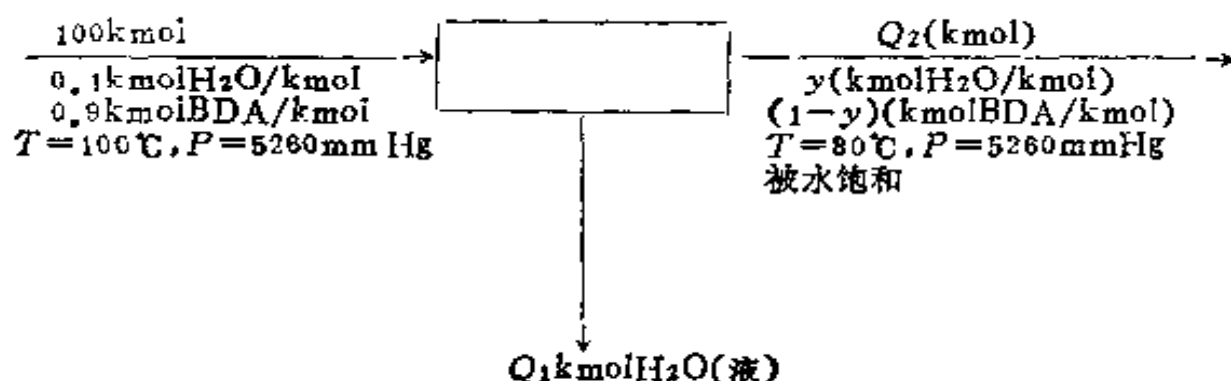
$$T_{\text{CP}} = 90^\circ\text{C}$$

于是蒸气有 $100^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C} = 10^\circ\text{C}$ 过热度

(b) 因为空气在 90°C 时饱和, 进一步冷却必然导致冷凝。由于产物是和气相处于平衡的液态水, 气体中的水蒸气必定维持饱和。

在下面的流程图中, 符号BDA表示绝对干燥的空气, 它通常用于表示空气-水蒸气混合物中不含水的组分。

基准: 100 kmol 进料气



出口处饱和条件

$$yP = p_{\text{H}_2\text{O}}^*(T)$$

$$y = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*(80^\circ\text{C})}{P} = \frac{355 \text{ mmHg}}{5260 \text{ mmHg}} = 0.0675 \frac{\text{kmol H}_2\text{O}}{\text{kmol}}$$

干空气衡算

$$\frac{100 \text{ kmol} \times 0.9 \text{ kmol BDA}}{\text{kmol}} = Q_2 (1 - y)$$

因 $y = 0.0675$

$$Q_2 = 96.5 \text{ kmol}$$

总摩尔恒算

$$100 \text{ kmol} = Q_1 + Q_2$$

$$\text{因 } Q_2 = 96.5 \text{ kmol}$$

$$Q_1 = 3.5 \text{ kmol H}_2\text{O 冷凝}$$

冷凝百分数

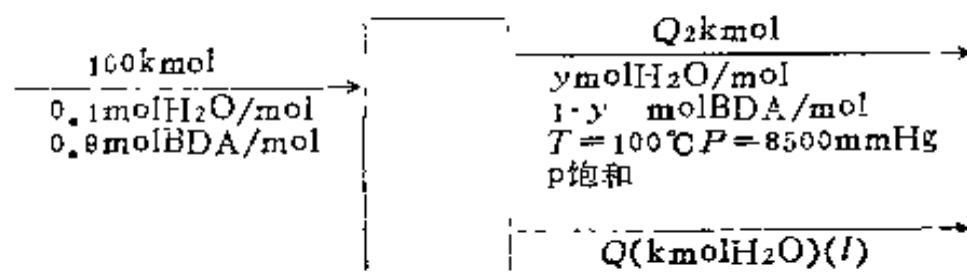
$$\frac{3.5 \text{ kmol H}_2\text{O 冷凝}}{(0.1 \times 100) \text{ kmol H}_2\text{O 加入}} \times 100\% = 35\%$$

(c) 最初 $y < p^*_{\text{H}_2\text{O}}(100^\circ\text{C})$ 。当 P 是足够高时，不等式变成等式，此时即处于饱和状态，

$$P_{\text{饱和}} = \frac{p^*_{\text{H}_2\text{O}}(100^\circ\text{C})}{y_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{760 \text{ mm}}{0.1} = 7600 \text{ mmHg}$$

只要 P 比 7600 mmHg 大一点，必然引起冷凝，因此压缩到 8500 mmHg 的产物必定包括液体物料。

基准：100 kmol 进料气



饱和条件：

$$y = \frac{p^*_{\text{H}_2\text{O}}(100^\circ\text{C})}{P} = \frac{760 \text{ mmHg}}{8500 \text{ mmHg}} = 0.0894 \frac{\text{kmol H}_2\text{O}}{\text{kmol}}$$

绝对干燥空气的衡算，

$$(100)(0.9) = Q_2(1 - y)$$

$$\text{因 } y = 0.0894$$

$$Q_2 = 98.8 \text{ kmol}$$

总摩尔衡算:

$$100 = Q_1 + Q_2$$

因 $Q_2 = 98.8 \text{ kmol}$

$$Q_1 = 1.2 \text{ kmol H}_2\text{O 冷凝}$$

冷凝百分数:

$$\frac{1.2 \text{ kmol H}_2\text{O 冷凝}}{(0.1 \times 100) \text{ kmol H}_2\text{O 加入}} \times 100\% = 12\%$$

液体蒸发机理与液体蒸气压和总体系压力的相对值有关。如果蒸发在某一温度进行,此时 $p^* < P$, 过程包括分子从液体表面向表面上的气体转移,如果 $p^* = P$, 蒸气迅速形成,遍及全部液体,这就是说,液体开始沸腾。 $p^* = P$ 时的温度就是该液体的沸点。

思考题

1. 如果水蒸气和液态水处于平衡, 蒸气必定是饱和的吗? 如果在体系中没有液体存在, 蒸气能是饱和的吗?

2. 丙酮的蒸气压在 22.7°C 时是 200 mmHg , 在 22.7°C 时把液态丙酮置于一密闭容器中; 液体上方的气体含有空气和丙酮蒸气, 压力为 960 mmHg 。

(a) 气体中丙酮的分压是多少? (b) N_2 的分压是多少? (c) 气体中丙酮的摩尔分率是多少? 如何确定丙酮的沸点, 假设总压恒定为 960 mmHg ?

假定有 $p^*_{\text{H}_2\text{O}}$ 对 T 的曲线, 并且已知水和不可冷凝气体混合物的温度和压力 (T_0 和 P_0)。

3. 解释气体的露点。如果 $T_0 > T_{dP}$, 蒸气是饱和的还是过热的? 如果 $T_0 = T_{dP}$, 情况又如何?

4. 如果已知气体是饱和的, 如何计算气体中水的摩尔分

率？如果(i)(在恒压下)等压加热气体，(ii)等压冷却气体，(iii)(在恒温下)等温压缩气体，(iv)等温膨胀气体。在此条件下蒸气将发生什么变化？

5. 如果已知气体中水的摩尔分率，如何计算气体的露点？

6. 如果已知气体的过热度，如何计算气体中水的摩尔分率？

除了前面所介绍的以外，还常用到几个量来描述含有单一可冷凝蒸气的气体状态和组成。在所给的定义中，术语“饱和”是指任何一种气体-蒸气的混合，而“湿度”特指空气-水的体系。

假定当温度 T 和压力 P 时，气体含有分压为 p_v 的蒸气，蒸气的压力是 $p_v^*(T)$ 。

相对饱和度(相对湿度)

$$s_r(h) = \frac{p_v}{p_v^*(T)} \times 100\% \quad (7-3-3)$$

例如，40%的相对湿度意指在体系温度下，水蒸气的分压等于水的蒸气压的4/10。

摩尔饱和度(摩尔湿度)

$$s_m(h) = \frac{p_v}{P - p_v} = \frac{\text{蒸气的摩尔数}}{\text{无蒸气(干)气体的摩尔数}} \quad (7-3-3)$$

(能证明第二个等式吗？)

绝对饱和度(绝对湿度)

$$s_a(h_a) = \frac{p_v M_v}{(P - p_v) M_{\text{干}}} = \frac{\text{蒸气的质量}}{\text{干气的质量}} \quad (7-3-4)$$

式中 M ，是蒸气的分子量， $M_{\text{干}}$ 是干(不含蒸气的)气体的平均分子量。

饱和百分数(湿度百分数)

$$s_p(h_p) = 100 \frac{\varepsilon}{(\varepsilon)^*} = 100 \frac{P_v/(P-p_v)}{p_v^*/(P-p_v^*)} \quad (7-3-5)$$

如果已知给定温度和压力下，某种气体的这些量中的任何一些，就能解定义式，计算气体中蒸气的分压或摩尔分率；然后，能用前面所讲的方法计算露点，过热度等等。

思考题

苯乙烯82℃时的蒸气压为100mm Hg，100℃时为200mmHg。由10%苯乙烯和90%不冷凝物组成的气体于100℃和1000mmHg置于一容器中。计算：

- 该气体的露点。
- 相对饱和度。
- 摩尔饱和度和饱和百分数。

例7-3-3

湿空气在75℃，1.1bar和30%相对湿度时以1000 m³/h的速率输入一过程设备。求(a)进入过程设备的水、干空气和氧的摩尔流率，(b)空气的摩尔湿度、绝对湿度和湿度百分数，(c)露点。

解 (a) $h = 100 p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2\text{O}}^*(75^\circ\text{C})$

因 $h = 30\%$ ， $p_{\text{H}_2\text{O}}^*(75^\circ\text{C}) = 289\text{mmHg}$ (由水的蒸汽压表查得)

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (0.3) (289\text{mmHg}) = 86.7\text{mmHg}$$

因 $y_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}/P$

$$P = 1.1 \text{ bar} = 825 \text{ mmHg}$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = (86.7 \text{ mmHg}) / (825 \text{ mmHg})$$

$$= 0.105 \text{ mol H}_2\text{O} / \text{mol}$$

湿空气的摩尔流率由理想气体定律求出为

$$\begin{aligned} n &= PV/RT = \frac{100 \text{ m}^3}{\text{h}} \left| \frac{1.1 \text{ bar}}{348 \text{ K}} \right| \frac{\text{kmol} \cdot \text{K}}{0.0831 \text{ m}^3 \cdot \text{bar}} \\ &= 38.0 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \end{aligned}$$

$$\text{因此 } n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{38.0 \text{ kmol}}{\text{h}} \left| \frac{0.105 \text{ kmol H}_2\text{O}}{\text{kmol}} \right|$$

$$= 3.99 \frac{\text{kmol H}_2\text{O}}{\text{h}}$$

$$n_{\text{BDA}} = \frac{38.0 \text{ kmol}}{\text{h}} \left| \frac{(1 - 0.105) \text{ kmol BDA}}{\text{kmol}} \right|$$

$$= 34.0 \frac{\text{kmol BDA}}{\text{h}}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{34.0 \text{ kmol BDA}}{\text{h}} \left| \frac{0.21 \text{ kmol O}_2}{\text{kmol BDA}} \right|$$

$$= 7.14 \frac{\text{kmol O}_2}{\text{h}}$$

$$(b) \quad h_a = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P - p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{86.7 \text{ mmHg}}{(825 - 86.7) \text{ mmHg}}$$

$$= 0.117 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol BDA}}$$

由分题(a)中的答案(3.99 kmol H₂O/h)/(34.0 kmol BDA/h),也可得到同样的结果。

$$h_a = \frac{0.117 \text{ kmol H}_2\text{O}}{\text{kmol BDA}} \left| \frac{18.0 \text{ kg H}_2\text{O}}{\text{kmol}} \right| \frac{1 \text{ kmol}}{29.0 \text{ kg BDA}}$$

$$= 0.0726 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg BDA}}$$

$$(h)^* = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{P - p_{\text{H}_2\text{O}}^*} = \frac{289 \text{ mmHg}}{(825 - 289) \text{ mmHg}}$$

$$= 0.539 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol BDA}}$$

$$h_i = 100(h)/(h)^* = (100)(0.117)/(0.539) = 21.7\%$$

$$(c) \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = 86.7 \text{ mmHg} = p_{\text{H}_2\text{O}}^*(T_{\text{cf}})$$

$$T_{\text{cf}} = 48.7^\circ\text{C}$$

7-4 多组分气-液体系

在每相中含有几个组分的气-液过程包括有许多化学反应,蒸馏和一种或多种物质从气体向液体的转移(吸收或洗涤)或相反(解吸)。

当多组分气相和液相处于平衡时,可以任意规定有限个数的体系强度变量(其数目由相律规定),其余的变量则需用有关两相间组分分配的平衡关系确定。本节要叙述几个这样的关系式,并说明如何用它们求解物料衡算问题。

7-4a 气-液平均数据列表

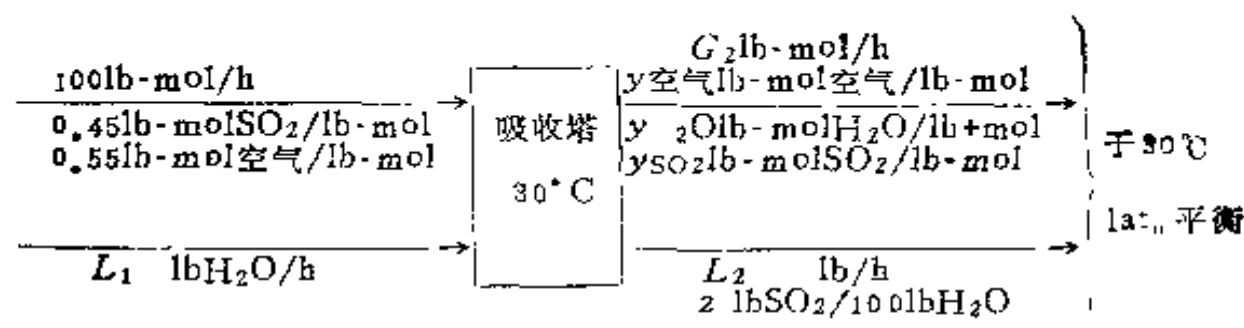
得到平衡组成的最佳方法是查数据表,化学工程师手册3-62至3-68页给出了各种溶液的蒸气分压;例7-4-1说明这些数据的使用。

例7-4-1 SO_2 的吸收

每小时100磅摩尔含45mol% SO_2 的 SO_2 -空气混合后,于30℃在连续吸收塔中与液体水接触。分析液体,发现每100g H_2O 中含有2g SO_2 。假设离开吸收塔的气体流股和液体流股在30℃和1atm下处于平衡,计算在水中被吸收的 SO_2 ,

分率, 以及所需的输入速率。

解 基准: 所给气体的输入速率



由化学工程师手册p.3-63上的表3-12, 在所给组成的溶液上, H_2O 和 SO_2 的平衡分压为

$$p_{H_2O} = 31.6 \text{ mmHg}, \quad p_{SO_2} = 176 \text{ mmHg}$$

因此出口气体流股的组成为

$$y_{H_2O} = \frac{31.6 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} = 0.0416 \frac{\text{mol } H_2O}{\text{mol}}$$

$$y_{SO_2} = \frac{176 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} = 0.232 \frac{\text{mol } SO_2}{\text{mol}}$$

$$y_{\text{空气}} = 1 - y_{H_2O} - y_{SO_2} = 0.727 \frac{\text{mol 空气}}{\text{mol}}$$

还有三个未知的过程变量, 即 L_1 , G_2 和 L_2 , 体系内有三个独立衡算式能得到。

空气衡算:

$$(0.55 \times 100) \frac{\text{lb-mol 空气}}{\text{h}} = \frac{G_2 \text{ lb-mol}}{\text{h}} y_{\text{空气}}$$

代入 $y_{\text{空气}} = 0.727$

$$G_2 = 75.7 \text{ lb-mol/h}$$

为了写出其余两个衡算式, 有必要求出液体流出物中 SO_2 和 H_2O 的质量分率。

$$\frac{21\text{lbSO}_2}{100\text{lbH}_2\text{O}} \longrightarrow \frac{21\text{lbSO}_2}{102\text{lb总量}} \longrightarrow x_{\text{SO}_2} = 0.0196\text{lbSO}_2/\text{lb}$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9804\text{lbH}_2\text{O}/\text{lb}$$

$$\text{SO}_2 \text{ 衡算: } \frac{100\text{lb-mol}}{h} \left| \frac{0.45\text{lb-mol SO}_2}{1\text{lb-mol}} \right|$$

$$= G_2 y_{\text{SO}_2} + \frac{L_2 \text{lb}_m}{h} \left| \frac{x_{\text{SO}_2} \text{lb}_m \text{SO}_2}{1\text{lb}_m} \right| \frac{1\text{lb-mol}}{64\text{lb}_m \text{SO}_2}$$

$$\text{因 } G_2 = 75.7\text{lb-mol}/h, y_{\text{SO}_2} = 0.232, x_{\text{SO}_2} = 0.0196,$$

$$L_2 = 89600\text{lb}_m/h$$

$$\text{H}_2\text{O 衡算:}$$

$$L_1 (\text{lb}_m \text{H}_2\text{O}/h) = \frac{G_2 \text{lb-mol}}{h} \left| \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \text{lb-mol H}_2\text{O}}{1\text{lb-mol}} \right| \frac{18\text{lb H}_2\text{O}}{1\text{lb-mol}} + L_2 x_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{因 } G_2 = 75.7\text{lb-mol}/h, y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0416, L_2 = 89600\text{lb}_m/h,$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9804$$

$$L_1 = 87900\text{lb}_m \text{H}_2\text{O}/h \quad (\text{进入吸收塔})$$

$$\text{SO}_2 \text{ 吸收分率:}$$

$$\text{SO}_2 \text{ 吸收} = \frac{89600\text{lb}_m \text{液体流出物}}{h} \left| \frac{0.0196 \text{lb}_m \text{SO}_2}{1\text{lb}_m} \right|$$

$$= 1756 \frac{\text{lb}_m \text{SO}_2 \text{ 吸收}}{h}$$

$$\text{SO}_2 \text{ 进入} = \frac{100\text{lb-mol}}{h} \left| \frac{0.45\text{lb-mol SO}_2}{1\text{lb}_m} \right| \frac{64\text{lb}_m}{1\text{lb-mol}}$$

$$= 2880 \frac{\text{lb}_m \text{SO}_2 \text{ 进入}}{h}$$

$$\frac{1756\text{lb}_m \text{SO}_2 \text{ 吸收}/h}{2880\text{lb}_m \text{SO}_2 \text{ 进入}/h} = 0.610 \frac{\text{lb}_m \text{SO}_2 \text{ 吸收}}{\text{lb}_m \text{SO}_2 \text{ 进入}}$$

7-4b 拉乌尔定律和亨利定律

如果将相律用于平衡时多组分气-液体系,会发现在给定的温度和压力下,两相的组成不是独立的,一旦对其中一相规定了摩尔分率或(对气相)分压,另一相的组成就随之由体系组分的物性确定。

决定气相和液相间物质分配的一般关系式是相平衡热力学的主要任务,其中大部分超出了本课范围。然而,常常用到几个简单的近似关系式,在许多情况下,它们可以得到相当精确的结果。

设A是在温度 T 和压力 P 下包含在平衡的气-液体系中的一种物质。有两种简单的表达式——拉乌尔定律和亨利定律——描述了在不同情况下,气相中A的分压 p_A 和液相中A的摩尔分率 x 之间的关系。

$$\text{拉乌尔定律: } p_A = y_A P = x_A p_A^*(T) \quad (7-4-1)$$

式中 p_A^* 为温度 T 时纯液体A的蒸气压, y_A 为气相中A的摩尔分率。

$$\text{亨利定律: } p_A = y_A P = x_A H_A(T) \quad (7-4-2)$$

式中 $H_A(T)$ 为A的亨利定律常数。

拉乌尔定律是近似的,当 x_A 接近于1——即当液相几乎是纯A时,一般是能够成立的*。有时,它在结构相似物的混合物(例如直链烃)的整个组成范围内,都能成立。

亨利定律对 x 接近于0(A的稀溶液),在液相中A不分解、电离或反应的溶液是有效的。该定律常用于不可冷凝气

* 注意: 当 $x_A=1$, 也就是说当液体是纯A时, 拉乌尔定律复原为先前对只有一种可冷凝组分的体系所给出的表达式 $p_A=p_A^*(T)$ 。

体的溶液。化学工程师手册3-92至3-98页上给出了几种气体在水中的 H 值(或有关量),手册的14-3页上给出了其它数据来源的参考资料。

表示平衡数据的另一种方法是分配系数的形式,对被分配的物质A,由于 $k_A = y_A/x_A$,式中 k_A 值通常与体系的温度和压力有关,但与体系的组成无关。化学工程师手册13-11至13-14页列有分配系数值。

思考题

1. 何谓拉乌尔定律? 何时它可能是最有效的?
2. 何谓亨利定律? 何时它可能是最有效的?
3. 何谓分配系数?
4. 含 CO_2 的气体和含少量溶解 CO_2 的液态水,于 30°C 和3 atm处于平衡。是用拉乌尔定律还是亨利定律来计算下列关系?

(a) x_{CO_2} 和 p_{CO_2} 之间, (b) $x_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 之间,此处 x 指液体中的摩尔分率, p 指气体中的分压。在每种情况下,需查找什么? 在何处能查到?

例7-4-2 拉乌尔定律和亨利定律

利用拉乌尔定律或亨利定律求解下列问题。(a) 含1 mol % 乙烷的气体于 20°C 和20 atm 与水接触。估算溶解乙烷的摩尔分率。

解 烃类一般是比较不溶于水的,因此乙烷溶液可能是极稀的。所以可应用亨利定律。化学工程师手册3-97页上给出了乙烷的亨利定律常数为 2.63×10^4 atm/摩尔分率。由式(7-4-2)

$$x_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{y_{\text{C}_2\text{H}_6} P}{H_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{(0.01)(20 \text{ atm})}{2.63 \times 10^4 \text{ atm/摩尔分率}}$$

$$= 7.6 \times 10^{-6} \frac{\text{mol C}_2\text{H}_6}{\text{mol}}$$

(b) 苯(B)和甲苯(T)的等摩尔液体混合物在30℃和它的蒸气处于平衡。体系压力和蒸气组成是什么?

解 因为苯和甲苯是结构相似的化合物, 可以应用拉乌尔定律。由表7-1-1:

$$\lg p_B^* = 6.906 - \frac{1211}{T + 220.8}$$

$$T = 30^\circ\text{C} \quad p_B^* = 119 \text{ mmHg}$$

$$\lg p_T^* = 6.9533 - \frac{1343.9}{T + 219.38}$$

$$T = 30^\circ\text{C} \quad p_T^* = 36.7 \text{ mmHg}$$

利用式(7-4-1)

$$p_B = x_B p_B^* = (0.5)(119) = 59.5 \text{ mmHg}$$

$$p_T = x_T p_T^* = (0.5)(36.7) = 18.35 \text{ mmHg}$$

$$P = p_B + p_T = 77.85 \text{ mmHg}$$

$$y_B = p_B/P = 0.761 \text{ mol 苯/mol}$$

$$y_T = p_T/P = 0.236 \text{ mol 甲苯/mol}$$

7-5 固体在液体中的溶液

7-5a 溶解度和饱和度

能溶解在液体中的固体的数量有一个上限。各对溶质-溶剂的这个限度有显著的不同:例如,100g水在20℃时能溶解

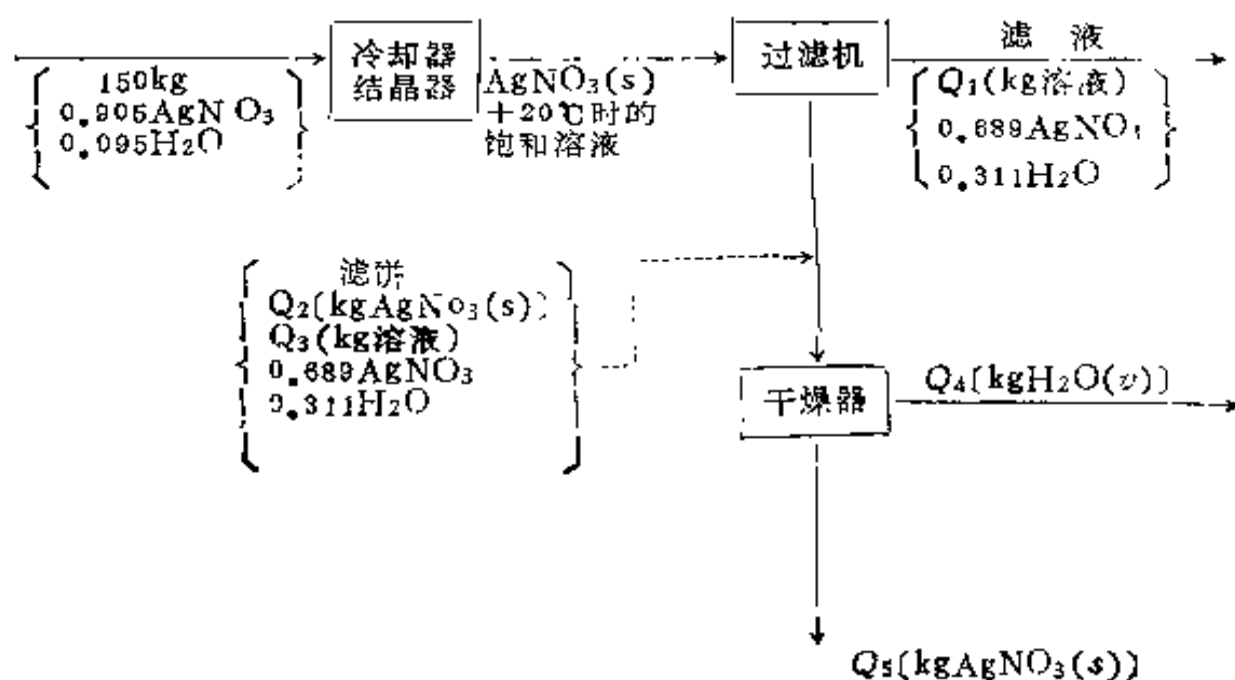
222g AgNO_3 , 0.003g Ag_2CO_3 和 0.00002 g AgBr 。这个限度与温度的关系也很大： AgNO_3 在 100g 水中的溶解度从 20℃ 时的 222g 增加到 100℃ 时的 952g。化学工程师手册 3-6 至 3-44 页以及 3-92 至 3-98 页上有许多物质于一定温度时，在水、乙醇和二乙醚中的溶解度。

一种溶液，如所含的溶质，象它所能溶解的那样多，则称这溶液被该物质饱和。如果将饱和溶液冷却，溶质的溶解度一般要减小，一些溶质会以晶体的形式沉淀出来。和溶质晶体处于平衡的溶液必定被该溶质所饱和。（如果不是这样，会发生什么情况？）

例 7-5-1 结晶和过滤

150kg AgNO_3 饱和溶液从 100℃ 冷却到 20℃，把晶体过滤出来。含 80% 固体晶体和 20% 饱和溶液（质量）的湿滤饼通过干燥器，除去剩余的水分。计算输入流股中的 AgNO_3 ，以及在干燥阶段必须除去的水量。

解 基准：150kg 进料



滤液和留在滤饼中的液体都和固体 AgNO_3 晶体处于平衡,因此在 20°C 时必定被 AgNO_3 饱和。 100°C 和 20°C 时硝酸银饱和溶液的组成已在本节开头部分给出。

$$\begin{array}{l}
 100^\circ\text{C}: \quad \frac{952\text{g AgNO}_3}{100\text{g H}_2\text{O}} \rightarrow \frac{952\text{g AgNO}_3}{(100+952)\text{g}} = 0.905\text{AgNO}_3/\text{g} \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad 0.095\text{g H}_2\text{O/g} \\
 20^\circ\text{C}: \quad \frac{222\text{g AgNO}_3}{100\text{g H}_2\text{O}} \rightarrow \frac{222\text{g AgNO}_3}{(100+222)\text{g}} = 0.689\text{g AgNO}_3/\text{g} \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad 0.311\text{g H}_2\text{O/g}
 \end{array}$$

滤饼的组成

$$Q_1 = 0.8(Q_2 + Q_3), \qquad Q_2 = 4Q_3$$

冷却器和过滤器的 H_2O 衡算

$$(0.095 \times 150)\text{kg H}_2\text{O} = 0.311Q_1 + 0.311Q_3$$

冷却器和过滤器的质量衡算

$$150\text{kg} = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

联立解这三个方程得

$$Q_1 = 20\text{kg}, \quad Q_2 = 104\text{kg}, \quad Q_3 = 26\text{kg}$$

AgNO_3 总衡算

$$(0.905 \times 150)\text{kg AgNO}_3 = 0.689Q_1 + Q_5$$

因 $Q_1 = 20\text{kg}$

$$Q_5 = 122\text{kg AgNO}_3 \text{ 回收晶体}$$

回收百分数

$$\frac{122\text{kg AgNO}_3 \text{ 回收}}{(0.905 \times 150)\text{kg AgNO}_3 \text{ 输入}} \times 100\% = 89.9\%$$

总质量衡算

$$150\text{kg} = Q_1 + Q_4 + Q_5$$

因 $Q_1 = 20\text{kg}$, $Q_5 = 122\text{kg}$

$$Q_4 = 8\text{kg H}_2\text{O} \text{ 干燥器中除去}$$

7-5b 相图

在相图中能有效地和清楚地表示溶解度数据，相图把体系中的平衡组成表示为一个或多个体系变量的函数。固-液体系常用的相图是温度对固体质量分率作图。

$\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的相图示于图7-5-1。图上的直线 ab , bc , cd , de 和 ef 表示 MgSO_4 的饱和溶液与固体结晶处于平衡，固体结晶的组成由垂线 ag , hi , jk , lm 和 no 给出。

当某种盐从水溶液中形成结晶时，盐分子自身可以结合一个或多个水分子。例如，固体硫酸镁有几种形式：

MgSO_4	无水硫酸镁，
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	一水硫酸镁
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	六水硫酸镁
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	七水硫酸镁
$\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	十二水硫酸镁

例如，固体七水硫酸镁中，每摩尔 MgSO_4 含7摩尔水。这种物质中所含的水叫做结合水，物质本身称为水合盐。

为了说明相图的应用，现在考虑 100°F 、27.5wt%的 MgSO_4 溶液(A点)。如果溶液被冷却，体系沿着垂直路径到达B点(80°F)，在该点 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 开始沉淀。(七水盐中 MgSO_4 的质量分率为0.488，该数字写在B点右方的垂线上)如果体系进一步冷却到 60°F (D点)，则将由与 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体结晶(E点)相平衡的，质量分率为0.245(C点)的 MgSO_4 饱和溶液所组成。

用相图进行固-液体系的物料衡算，借助于杠杆定理，可使计算方法简化，为了推导这个定理，今假定有总质量分率 x_F (g MgSO_4 /g)的某体系(例如图7-5-1上的D点)，分离成质量

分率为 x_s 的饱和溶液(C点),和质量分率为 x_c 的固体晶体(点

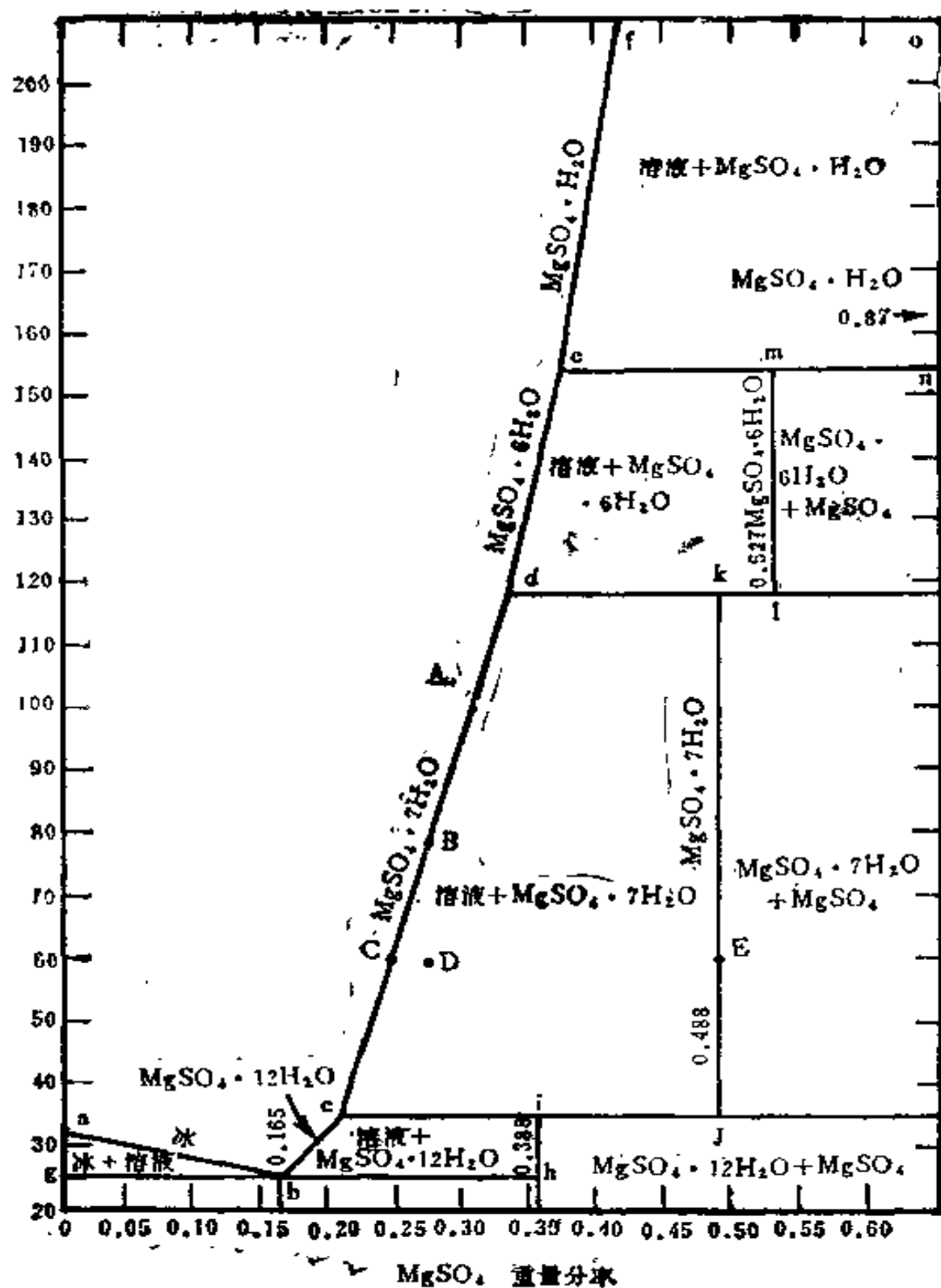


图7-5-1 $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 的相图

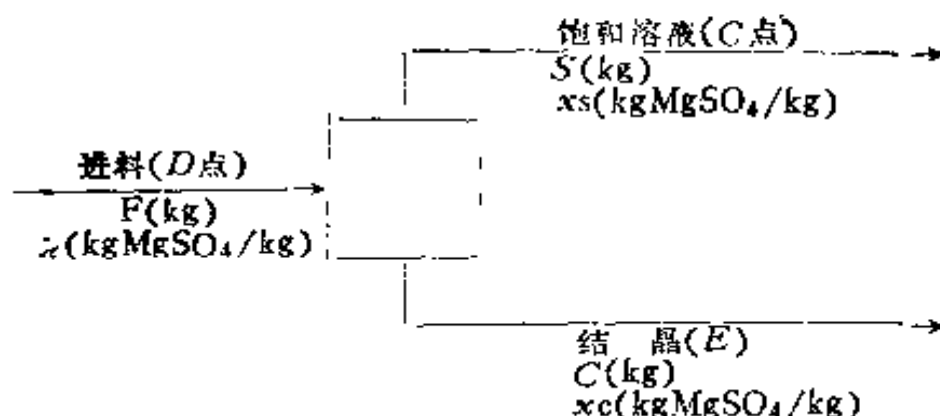


图7-5-2 MgSO_4 结晶过程简图

E)。(见图7-5-2)

这个过程的总衡算为

$$F = S + C \quad (7-5-1)$$

MgSO_4 衡算为

$$F x_F = S x_S + C x_C \quad (7-5-2)$$

由式(7-5-1)

$$(S + C) x_F = S x_S + C x_C \quad (7-5-3)$$

$$\frac{C}{S} = \frac{x_F - x_S}{x_C - x_F} \quad (7-5-4)$$

式右方为图7-5-1上的距离比 $\overline{CD}/\overline{DE}$ ，所以

$$\frac{C(\text{kg晶体})}{S(\text{kg溶液})} = \frac{\overline{CD}}{\overline{DE}} \quad (7-5-5)$$

这就是杠杆定理。此式不难表示成

$$\frac{\text{晶体的质量}}{\text{总质量}} = \frac{\overline{CD}}{\overline{CE}} \quad (7-5-5)$$

(证明之！)

思考题

1. 图7-5-1上的直线 jh 表示什么?

2. 何谓水合盐?

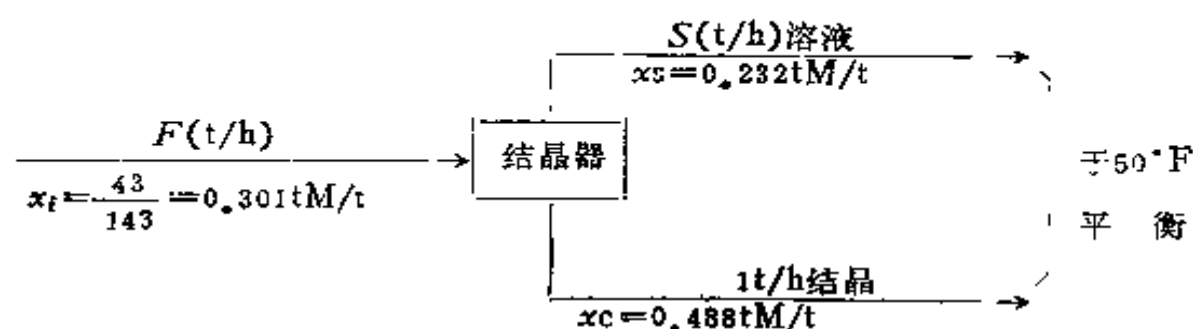
3. 含35wt% MgSO_4 的溶液在什么温度下是饱和的? 与该溶液处于平衡的结晶组成是什么?

4. 利用杠杆定理, 求图7-5-1上D点处体系的晶体对饱和溶液的质量比。然后求晶体的质量分率。

例7-5-2 杠杆定理的应用

每100g 水中含43g MgSO_4 的 MgSO_4 溶液, 温度为 220°F , 送入操作温度为 50°F 的冷却结晶器。如果离开结晶器的溶液是饱和的, 求每小时生产1吨 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 时, 溶液输入结晶器的速率。

解 令 M 表示 MgSO_4 。基准: 1t 晶体/h。 MgSO_4 在产



物溶液中的质量分率 ($x_s = 0.232$) 由图7-5-1求得。从杠杆原理, 式(7-5-4)为

$$\frac{C}{S} = \frac{0.301 - 0.232}{0.488 - 0.301} = 0.369$$

$$S = \frac{1\text{t/h}}{0.369} = 2.71 \frac{\text{t}}{\text{h}}$$

由总质量恒算式

$$F = C + S = 3.71 \frac{\text{t}}{\text{h}}$$

7-6 不互溶溶液和部分互溶的液体

7-6a 互溶度和分配系数

如果水和甲基异丁基酮(MIBK)于25℃混合,在混合物含有大于98%的水或97.7%的MIBK(质量)时,可以得到单一相;否则,混合物分为两个液相,其中之一含98% H_2O 和2%MIBK,另一相为97.7%MIBK和2.3% H_2O 。水和MIBK是部分互溶液体的例子;如果一相含有很少量的水,另一相含有很少量的MIBK时,则说成是不互溶的。

如果把第三种物质加到两相液体混合物中,它将根据自身在每一相中的相对溶解度进行分配。例如,丙酮在水和氯仿——两种几乎不互溶的液体中都能溶解,但在氯仿中溶解得多得多。如果丙酮和水的混合物与氯仿接触,相当大部分的丙酮进入氯仿富相中。于是将混合物澄清并分为两相,很容易将丙酮和水分离,这就是液体萃取分离过程的说明。

假定A和S是两种几乎不互溶的液体,而B是在A-S混合物两相之间分配的一种溶质。组分B的分配系数是B在S相中的质量分率对它在A相中的质量分率之比。化学工程师手册Pp.15-7至15-11上列出了若干三元液体体系的分配系数。例7-6-1说明了这种物性在物料衡算中的应用。

例7-6-1 从水中萃取丙酮

含有10wt%丙酮的200cm³的丙酮-水混合物与400cm³氯仿于25℃混合,并予以澄清。从水转移到氯仿的丙酮分率为多少?

解 基准:给定量

纯物质的密度由手册查得为

丙酮(A): 0.792 g/cm^3

氯仿(C): 1.489 g/cm^3

水 (W): 1.000 g/cm^3

由于丙酮-水体系的密度数据不容易得到, 利用式(6-1-1)来估算输入溶液的密度:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{x_1}{\rho_1} + \frac{x_2}{\rho_2} = \frac{0.100}{0.792} + \frac{0.900}{1.000} = 1.026 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

$$\rho = 0.974 \text{ g/cm}^3$$

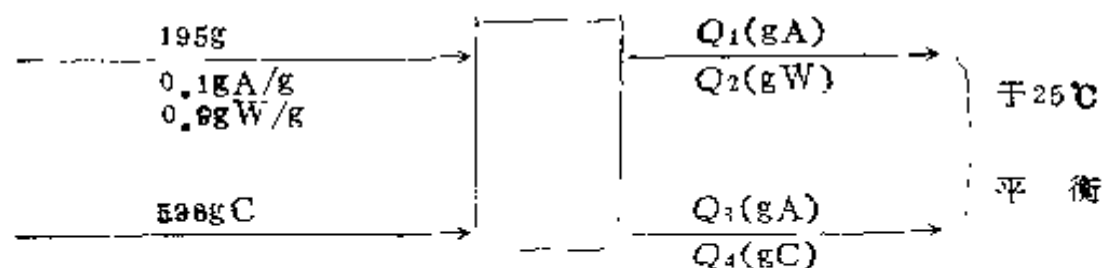
所以, 输入溶液的质量为

$$\frac{200 \text{ cm}^3 \cdot 0.974 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} = 195 \text{ g}$$

而氯仿的质量为

$$\frac{400 \text{ cm}^3 \cdot 1.489 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} = 596 \text{ g}$$

再假设氯仿和水是不互溶的。(如何考虑两种溶剂的部分互溶性在7-6b中讨论)对此题画流程图时, 在两个输出流股的每一股中标上各组分量, 而不是标上总流股质量和组分质量分率是合适。(用后一种方式标注的结果, 是必须求解具有四个未知量的四个联立方程。)



A-C-W体系的分配系数在化学工程师手册的15-9 页上

已给出。如果 x 表示丙酮的质量分率,则

$$K = \frac{(x)_{\text{C相}}}{(x)_{\text{W相}}} = \frac{Q_3/(Q_3 + Q_4)}{Q_1/(Q_1 + Q_2)} = 1.72 \quad (7-6-1)$$

这就有了一个具有四个未知量 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 和 Q_4 的方程。其余的方程可由物料衡算式提供。

C衡算: $596\text{g} = Q_4$

W衡算: $(0.900)(195\text{g}) = Q_2 \quad Q_2 = 175.5\text{g}$

A衡算: $(0.1)(195\text{g}) = Q_1 + Q_3$

把已知的 Q_2 和 Q_4 值代入第一个方程得到(与丙酮衡算式一起)有两个未知量的两个方程,求解得

$$Q_1 = 2.7\text{g A 在水相} \quad Q_3 = 16.8\text{g A 在氯仿相}$$

因此, 丙酮转移的百分数为

$$\frac{16.8\text{g 丙酮在氯仿相}}{(0.1 \times 195)\text{g 丙酮输入}} \times 100\% = 86.1\%$$

实际上,萃取常常在几个连续级中进行,离开每个设备的溶液和下一个设备的补充溶剂接触。如果采用足够多级的话,可使溶质几乎完全转移。本章末题51说明了这种操作方法。

思考题

1. 何谓分配系数? 何谓液体萃取?
2. 水-醋酸-醋酸乙烯体系的分配系数为

$$\frac{\text{醋酸在醋酸乙烯中的质量分率}}{\text{醋酸在水中的质量分率}} = 0.294$$

醋酸在醋酸乙烯中比之在水中是溶解得多些还是少些? 如果利用醋酸乙烯从水中萃取醋酸, 两相的相对质量相比如何?

($m_V \ll m_W$, $m_{V,A} \approx m_W$ 或 $m_{V,A} \gg m_W$? 下标 W ——水, V_A ——醋

酸乙烯)。

7-6b 三元体系的相图

部分混溶的三元(三组分)体系的行为通常用三角形相图表示,例如图7-6-1表示在25℃时 H_2O -MIBK-丙酮体系。三角的每个顶点表示单一组分,每一边表示可能的二组分溶液。例如,边 b 表示无MIBK的 H_2O 和丙酮溶液。点 K 表示20% MIBK,65%丙酮和15% H_2O 的混合物。落在区域A内的任何

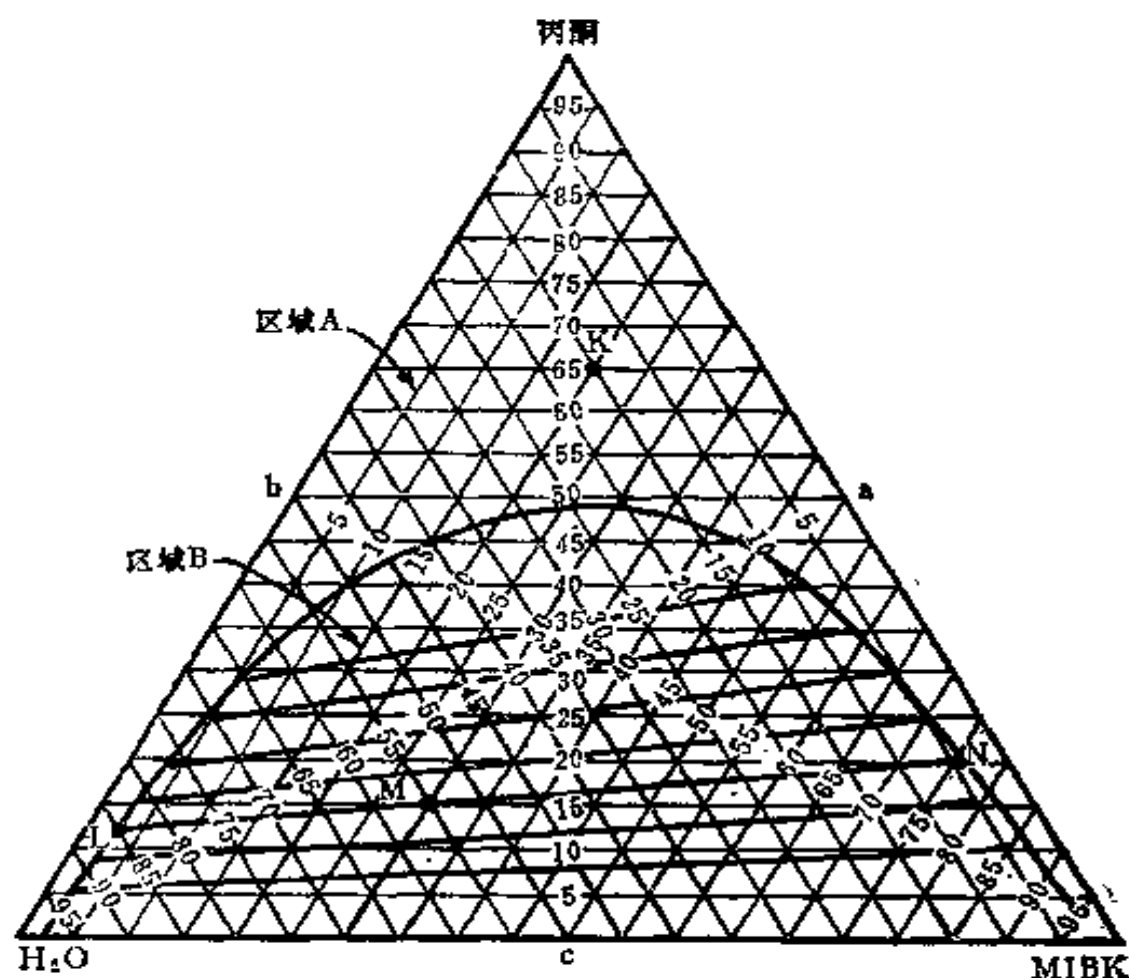


图7-6-1 水-丙酮-甲基异丁基酮在25℃时的三角形相图。(组成单位wt%)

混合物,例如 K 点所示,都是单相液体,而总组成落在区域 B 的任何混合物都分成两相。

区域 B 内的直线——称为联系线——连接着彼此处于平衡的那些相的组成。例如,如果MIBK、 H_2O 与丙酮相混,并得到总组成在 M 点(55% H_2O , 15%丙酮, 30%MIBK)的混合物,该混合物分成由 L 点(85.3% H_2O , 11.9%丙酮, 2.8%MIBK)和 N 点(3.7% H_2O , 20.0%丙酮, 76.3%MIBK)表示组成的两相。当混合物不落在联系线上时,必须用内插法求出每相的组成。

在7-5b节中所导出的固-液体系的杠杆定理也可用于液-液体系。 L 点处相的质量对点 N 处相的质量之比为 $\overline{MN}/\overline{LM}$ 。

思考题

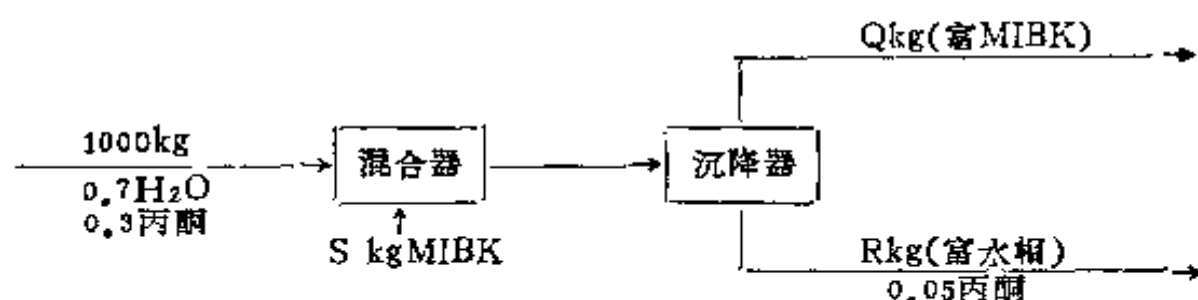
1. 三角形相图上的联系线是什么?

2. 证明组成为4%丙酮, 51%MIBK和45% H_2O 的混合物分成两相。每相的组成是什么? 利用杠杆定理来计算MIBK富相的质量对 H_2O 富相质量之比。

例7-6-2 从水中萃取丙酮: 利用相图

1000 kg 30 wt%丙酮水溶液与纯甲基异丁基酮的第二流股送入混合器。然后将混合物送入澄清池,在池中形成两相,并在25℃分别引出。问需输入过程多少量的MIBK,才可将水富相中的丙酮浓度减少到5wt%? 假设流体有充分的时间留在池中,可以达到平衡。

解 由于两种产物流股处于平衡,它们的组成必定落在相图的封闭曲线范围内,且必由联系线连结。据此, R 的组成



是5%丙酮, 92.5% H_2O 和2.5% MIBK, 而Q的组成是10%丙酮, 87% MIBK 和3% H_2O 。现在可用总衡算求解Q、R和S。

质量衡算 $S + 1000 \text{ kg} = Q + R$

丙酮衡算 $(0.30)(1000 \text{ kg}) = 0.10Q + 0.05R$

H_2O 衡算 $(0.70)(1000 \text{ kg}) = 0.925Q + 0.03R$

解这三个方程得

$$Q = 600 \text{ kg}, \quad R = 4800 \text{ kg}$$

$$S = 400 \text{ kg MIBK}$$

习题

1. 3-氯甲苯的蒸气压在83.2℃时是60 mmHg。确定下列各条件下纯3-氯甲苯的状态(液体, 蒸气或液体-蒸气混合物):

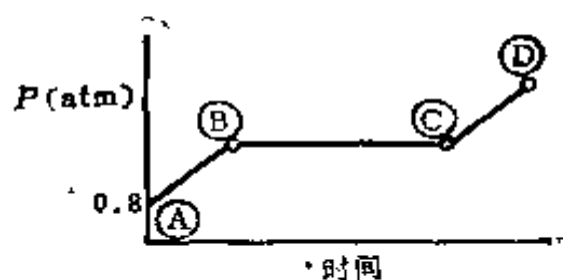
(a) 83.2℃ 和 100 mmHg (b) 83.2℃ 和 60 mmHg

(c) 83.2℃ 和 40 mmHg (d) 75℃ 和 60 mmHg

(e) 90℃ 和 60 mmHg

2. 水的正常沸点为 212°F。3 立方英尺的纯水蒸气于 212°F 和 0.8 atm 被等温压缩。监测体系的压力, 得到下列情况:

(a) 在AB, BC和CD每一步中有什么情况发生? 与曲线的水平部分对应的压力是多少?



(b) 计算B、C和D各点处, 水所占据的体积。(假设蒸气行为类似理想气体)

3. 1 立方厘米液体氯仿 (CHCl_3) 引入2升真空烧瓶。

烧瓶和它的内含物在 25.9°C 时平衡, 在此温度下氯仿的蒸气压为 200mmHg 。

(a) 瓶中容纳多少摩尔的氯仿?

(b) 在达到平衡以后, 瓶中是否还留有液体? 证明此答案。

(c) 画出瓶中压力对氯仿引入时间的曲线图。在图上表示出初始和最终压力值。

4. 下面所示的装置常用于测定氯苯的蒸气压。

装有纯氯苯的烧瓶置于恒温浴中, 用水银压力计测量蒸气压。这个过程在几个浴温下重复进行。在某天, 当大气压是 75mmHg 时, 得到下列读数。

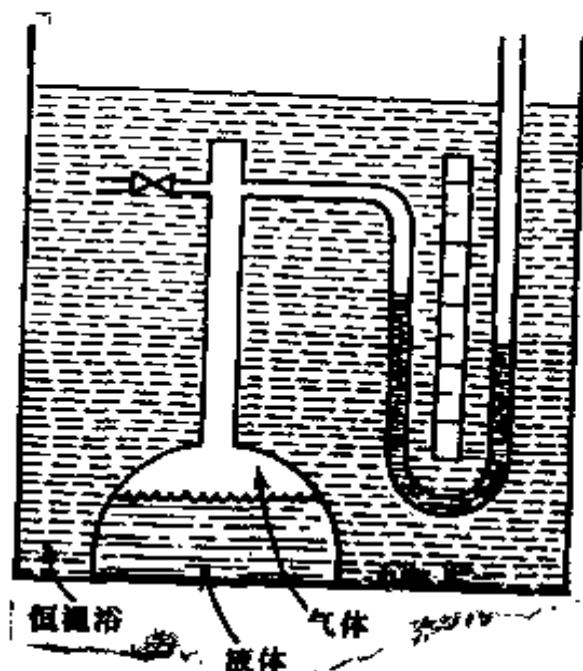
$T(^{\circ}\text{C})$	水银面左臂(mm)	水银面右臂(mm)
35.3	767	32
58.3	747	52
89.4	677	122
110.0	577	222
160.2	17	782

(a) 计算每个温度下氯苯的 p^* 。

(b) 绘测一张 p^* 对 $1/T$ 的半对数图, 并利用此图估算氯苯的正常沸点, 以及在该点氯苯的汽化热。

(c) 在 $35.3 \sim 160.2^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 克劳修斯-克拉贝隆方程对氯苯是正确的吗? 解释之。

5. 甲醇在下列三个温度时的蒸气压如下:



$$T = 12.1^\circ\text{C} \quad p^* = 60\text{mmHg}$$

$$T = 21.2^\circ\text{C} \quad p^* = 100\text{mmHg}$$

$$T = 64.7^\circ\text{C} \quad p^* = 760\text{mmHg}$$

(a) 利用前两点来估算 $T \approx 16^\circ\text{C}$ 的 p^* 。(见例7-1-1)

(b) 从所给的三个点绘测一张甲醇的考克斯图, 利用水作为参考物质。在图上作出 p^* 和 T 两种坐标。

6. 按第四章题2(b)的要求, 写出估算蒸气压的程序, 只是换成线性内插法, 使程序在根据克劳修斯-克拉贝隆方程得来的数据点之间内插。读入第四章题2的二苯甲酮数据来检验该程序, 并估算 $p^(200^\circ\text{C})$ 。将所得结果与通过线性内插法算得的值进行比较。(后面这个计算用人工进行)

7. 估算丙酮在 $T = 25^\circ\text{C}$ 时的蒸气压(mmHg):

(a) 从化学工程师手册或其它参考资料上获得数据。

(b) 利用安托因方程。

8. 液态甲基乙基酮在 45°C 时引入一含氮的容器。压力升高, 然后与还存在的液体稳定在 1060mmHg 。当体系达到平衡, 计算:

(a) 自由度数目(根据相律)。

* 计算机题。

(b) 气体中每种组分的分压(见例7-3-1)。

(c) (kgMEK蒸气/kgN₂)。

(d) (gMEK蒸气/l气)。

9. 某有机溶剂的蒸气压在20℃时为50mmHg, 45℃时为200mmHg。把一些这样的溶剂于60℃置于一密闭烧瓶中。液体溶剂上方气体的体积为120cm³, 该气体的总压为2.1atm。问在气相中有多少摩尔的溶剂?(对蒸气压数据不要试图利用线性外推法——应做得更好些)

10. 纯二乙胺(DEA)置于装有开口式水银压力计的烧瓶中(见题4)。当烧瓶浸入-21.0℃的恒温浴中, 与烧瓶相连的压力计臂的水银高度为697mm, 而敞口于大气的另一臂则为130mm。在38.0℃时, 连接烧瓶那臂的水银面为597mm, 而另一臂为230mm。大气压为767mmHg。

(a) 将数据外推求45℃时DEA的蒸气压, 利用克劳修斯-克拉贝隆方程作为外推的依据。

(b) 45℃和1atm被DEA饱和的空气, 在恒压下冷却到21℃。计算最初在冷凝蒸气状态中DEA的百分数。(见例7-3-2)

11. 含15%水(重量)的空气, 在1atm下从200℃等压冷却到20℃。

(a) 计算进料气体的露点和过热度。

(b) 每立方米进料气体中有多少水冷凝?(见例7-3-2)

(c) 假定空气已在200℃时等温压缩。什么压力开始冷凝?(假设符合理想气体行为)

12. 干空气以5ft³(STP)/min的速率鼓泡通过10加仑水。出口气体在25℃被水饱和。气相的总压是1atm。把全部水带出要花多长时间?

13. 计算 75°C ， 1atm 和相对湿度为60%的湿空气的密度(g/l)。

14. 湿空气在 50°C 和 1atm 时以 2°C 的过热度输入冷凝器，速率为 150kmol/h 气体和液体流股于 10°C 和 1atm 离开冷凝器时处于平衡。计算使冷凝液充满300升桶要花费多长时间？

15. 最近的天气报告包括下列数据。“温度是 90°F ，气压是 29.8in ，相对湿度是98%。”

(a) 计算水的摩尔分率，露点， O_2 的分压，空气的摩尔湿度，绝对湿度和湿度百分数。

(b) 某空调器设计为将输入 $10000\text{ft}^3/\text{min}$ 的外界空气调湿到 60°F 。计算从设备中除去冷凝水的速率和所输送空气的体积流速。

16. 某公司拟把目前用作仓库的 $20\text{ft} \times 20\text{ft} \times 8\text{ft}$ 的房间改作它用，有人提出把它变为蒸气室，溜冰场和游泳池混用的想法。设想在早晨于 140°F 下用饱和空气充满房间，这样雇员能在一天之始在土耳其浴室获得良好的休息。几小时以后，把房间冷却到 10°F ，冷凝出的水形成溜冰场，雇员在浴后可以活动。

接着，午餐结束后，房间的天花板变低，把房内的空气压缩到 2000psi 和 72°F ；雇员在办公室度过艰苦的一天以后，能使用在可移动的天花板顶上的游泳池。

(a) 在什么温度开始冷凝？

(b) 有多少水从空气中冷凝出来？

(c) 在可移动的天花板下面的最终体积是多少？（忽略体系中的水，不能假设为理想气体状态。）

17. 用冷凝法回收空气中的有机蒸气。该蒸气在进冷凝器气体混合物中的分压为 1900mmHg ，在出口流股中的分压为

1000mmHg。体系的总压为2000mmHg，出口温度为200℃。如果100kmol的蒸气被冷凝，计算在所给的状态下离开冷凝器的气体的体积(m^3)。

18. 氮气中含有甲醇蒸气的过程流股，以每小时500升的速率于65℃和1atm时进入冷却-压缩装置。该流股的相对饱和度为80%。气体被压缩并冷却到25℃，回收98%的液体甲醇。计算液体产物流股的出口压力和体积流率。

19. 被苯饱和的某气体，于40℃和750mmHg离开溶剂回收系统，并流入紧接着冷却器的压缩机。气体和液态冷凝液于21℃和5atm离开冷却器。每一千升原混合物中有多少千克苯冷凝下来？

20. 湿度表常用来测量湿空气中的水量。仪器的校正曲线在 y (空气中水的摩尔分率, 对数坐标)对 H (湿度表读数, 线性坐标)的图上是一条直线。

当温度22℃，气压为1atm，相对湿度为40%的某天，把室内空气的试样引入湿度表的试样室。所得仪器读数 $H = 5$ 。第二次测量是在含有空气的密闭烧瓶中，把液态水加热到50℃而进行的，体系在839mmHg的压力下和还存在的液体平衡，抽取液体上方空气试样，注入到湿度表试样室(该室被加热以防冷凝)。在这种情况下，仪器读数 $H = 48$ 。

(a) 求 y 与 H 间的函数方程。

(b) 假定想要调节35℃和1atm的空气使成为22℃，1atm和40%相对湿度的空气。空调器首先冷却空气，冷凝出必要的水量，然后再加热剩余的空气到22℃。把外界空气的试样注入湿度表试样室，所得读数 $H = 30$ 。计算在再加热以前，空气必须冷却到的温度，以及输送每1立方米调节空气，所冷凝出的水的千克数。

21. 成年人每分钟大约呼吸12次, 每次呼吸约吸入 500ml 空气。呼出的空气在体温37℃时被水蒸气饱和。氧和二氧化碳在肺中进行交换, 但是呼出的氮量等于吸入的氮量。吸气和呼气两者的总压是1atm, 在呼出空气中 N_2 的摩尔分率是0.75。如果吸入空气的温度是23℃, 相对湿度是30%, 计算在24小时内, 人体由于呼吸而失去的水量。

*22. 用冷凝法从气体流股中回收溶剂蒸气, 可以用气体冷却, 气体压缩或把两种操作混合使用而实现。压缩得越厉害, 所需冷却的程度就越小。

(a) 假定在压力 P_o 和温度 T_o 时, 含有单一可冷凝蒸气的某气体输入回收过程, 该气体的露点是 T_{do} , 蒸气被冷凝的分率为 f , 蒸气压力 $p^*(t)$ 可以由安托因方程表达为温度的函数。假设以1mol进料气为基准, 画出流程图并标上符号, 根据最终温度 T_f 和规定的进料状态以及溶剂回收率, 导出最终冷凝器压力 P_f 的下列表达式:

$$P_f = \frac{p^*(T_f)[1 - fp^*(T_{do})/P_o]}{(1-f)p^*(T_{do})/P_o}$$

(b) 冷冻设备的费用可以利用经验式估算

$$C_c(\$) = 2000 + 27(\Delta T)^2$$

式中 $\Delta T = T_o - T_f$, 压缩机的费用可估算为

$$C_c(\$) = 4500 + 5.58(\Delta P)$$

式中 $\Delta P = P_f - P_o^{**}$ 。写出求解冷凝过程的最佳最终温度 T_f 和最终压力 P_f 的程序; 也就是与最小总设备费用相对应的 T_f 和 P_f 值。该程序应完成下列步骤:

* (b) 是计算机题。

** 这些式子是假设的。真实的费用估算式可在化学工程师手册p. 25-2上查到。

(i) 读入进料参数 T_d 、 P_d 和 $T_{d\bar{v}}$, 所需回收率和安托因方程常数 A 、 B 、 C 的值。

(ii) 作为初始假设值, 使 T_1 的值等于 $T_{\bar{v}}$, 从 (a) 的关系式计算 P_1 , 并求对应于这些条件的总费用。

(iii) 温度降低 2° , 重复 (ii) 步, 继续到该费用从这一步到下一步是上升时为止。打印出每一步的温度和总费用。

(iv) 打印出费用处于最小值那一点的最终温度, 最终压力和总设备费用。

(c) 计算从 50°C 、 765mmHg , 露点 40°C 的含苯乙烯的氮气流中, 冷凝回收 95% 苯时, 最佳的最终温度和压力, 用这种计算检验程序。乙苯的安托因方程常数列于表 7-1-1。

23. 湿木纸浆含有 $0.5\text{kg H}_2\text{O}/\text{kg}$ 干纸浆, 以每分钟 24kg 的湿木纸浆通过一热空气干燥器。含 $0.1\%\text{H}_2\text{O}$ (体积) 的空气于 95°C 和 52cwHg (表压), 以测得的流速 $162\text{m}^3/\text{min}$ 进入干燥器, 并于 83°C 和 5.2cwHg (表压) 离开干燥器。排出空气的试样被抽入一内装镜子的容器中, 容器缓慢地冷却, 表压保持在 5.2cwHg 。观察到在 30.6°C 时在镜子上生成一层雾。

(a) 每分钟有多少水从纸浆中除去?

(b) 排出空气的体积流率是多少?

(c) 在排出纸浆中水的重量百分数是多少?

24. 湿含量为 61% 的湿皮子进入一连续隧道式干燥器。离开的速率为 $485\text{lb}_m/\text{h}$, 湿含量为 6%。 140°F 和 1atm 的干空气进入干燥器, 空气和汽化水于 130°F 和 1atm 离开干燥器。

(a) 湿皮子以多大速率进入干燥器?

(b) 如果出口空气的相对湿度为 50%, 计算进口空气的体积流率。

25. 丙烷和 25% 过量空气燃烧。转化率为 90%, 于 300°C 和

1atm下排入大气的烟气未发现有CO。计算该烟气的露点。

26. 丙烷和丁烷的混合物与空气一起燃烧。烟气的部分分析得到如下干基体积百分数：

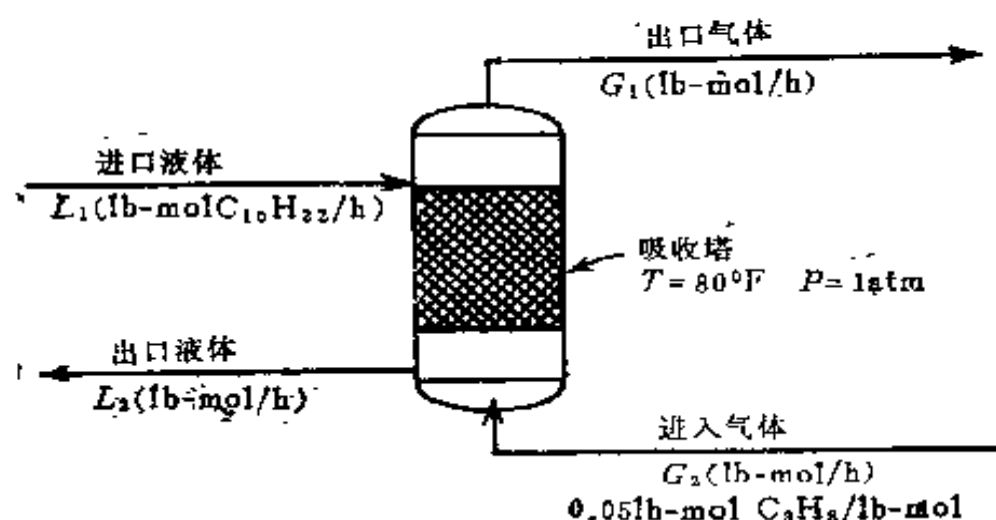
$$\text{C}_3\text{H}_8 = 0.0527\%, \quad \text{C}_4\text{H}_{10} = 0.0527\%$$

$$\text{CO} = 1.48\%, \quad \text{CO}_2 = 7.12\%$$

烟气的绝对压力为776mmHg, 其露点为46.5℃。计算燃料的摩尔组成。

27. 设计气体吸收塔的一个重要参数是输入液体的流率对输入气体的流率之比。这个比值越低, 对给定量气体的过程来说, 所需溶剂的费用越低。

在下面所示的吸收塔中, 从5%丙烷-95%空气的混合物中, 使液态*n*-癸烷与混合气接触, 以回收丙烷。在该过程中有极少量的癸烷气化, 进入设备的丙烷有98.1%被吸收。



(a) 如果两个塔底流股处于平衡, 则液体对气体输入比 L_1/G 有最小值。(这种状态需要无限大的吸收塔, 实际上是不可能实现的) 计算这个最小比, 利用拉乌尔定律来表示输入气体和排出液体的组成。

(b) 如果 $L_1/G_1 = 1.5(L_1/G_2)$ 最小, 计算排出液体中丙烷的摩尔分率。

28. 含14% NH_3 (体积) 的干气体, 与 32°F 的水在连续混合器中接触。流出的液体和气体流股彼此处于平衡。比重为0.960的流出液体用酸滴定, 发现每升溶液中含有5.6mol 溶解 NH_3 。出口气体的压力为1atm。利用化学工程师手册3-67和3-68页上氨水溶液中 H_2O 和 NH_3 的分压的表列数据, 计算进料中的氨在洗涤塔中被除去的百分数。

29. 三氧化硫 (SO_3) 溶于水, 并和水反应生成 H_2SO_4 水溶液。如果加入足量的 SO_3 , 与所有的水反应, 生成纯 H_2SO_4 溶液。如果继续加入更多的 SO_3 , 它溶解并生成 SO_3 在 H_2SO_4 中的溶液, 称为发烟硫酸。按规定, 20% 的发烟硫酸为每100kg溶液中含有20kg溶解的 SO_3 (和80kg H_2SO_4)。和发烟硫酸处于平衡的蒸气是纯 SO_3 。化学工程师手册3-64和3-65页给出了硫酸溶液 ($\leq 100\% \text{H}_2\text{SO}_4$) 和发烟硫酸的平衡分压数据。

40℃、1.2atm 含90% SO_3 (体积) 的某气体流股, 与98% H_2SO_4 的液体流股接触。在塔的出口需生成25% 的发烟硫酸。

(a) 计算出口气体中 SO_3 的摩尔分率, 如果该气体和液体产物在40℃和1atm下处于平衡。

(b) 计算 (m^3 气体进料) / (kg 液体进料) 比。

30. 含氮、正己烷和正庚烷的某气体, 与含60mol% 正己烷, 40mol% 正庚烷的液体混合物于60℃、10atm处于平衡。利用拉乌尔定律计算气相组成。

31. (见例7-4-2) 有0.1mol% N_2 和99.9mol% 水, 并在90℃与 N_2 气和水蒸气处于平衡, 用拉乌尔定律或亨利定律计算每种物质 (认为合适的任何一种) 的气相组成 (摩尔分率)

和压力。

32. 干空气含1000ppm(按体积计每百万分之一) SO_2 的某气体, 用来校正烟气 SO_2 分析仪。该气体的流率在 20°C 和10 mmHg(表压)时是2l/min。在气体排放到大气之前, 通过含120升水的洗涤塔, 大部分 SO_2 被吸收。在水中和离开洗涤塔的气体中的 SO_2 量, 认为可从亨利定律表达, 排出气体可以认为在 20°C 和1atm时被水饱和。排出气体中 SO_2 的份量不能超过100ppm。因此, 只要当溶解 SO_2 的浓度达到相应于气体中100ppm SO_2 的值时, 就必须更换洗涤液。

(a) 化学工程师手册3-63页给出了 20°C 时 SO_2 水溶液的下列数据。

$r(\text{gSO}_2/100\text{gH}_2\text{O})$	$P_{\text{SO}_2}(\text{mmHg})$
0.0	0
0.5	29
1.0	59
1.5	90

利用这些数据计算 20°C 时水中 SO_2 的亨利定律常数, 单位为(mmHg)/(摩尔分率)。

(b) 利用分题(a)的结果, 计算当溶液必须更换时, 溶解 SO_2 的摩尔数, 和此时溶液的摩尔浓度(mol SO_2 /l)。

(c) 操作多少小时以后, 溶液必须更换? (为简单起见, 忽略由于水的蒸发而引起的液体体积的变化)

33. 某液体混合物含50%苯和50%甲苯(质量)。

(a) 利用拉乌尔定律, 计算 60°C 时与所给液体混合物处于平衡的, 仅含苯和甲苯蒸气的气相中每种物质的总压和摩尔分率。

(b) 液体混合物的泡点, 是混合物的总蒸气压等于气相总压时的温度。利用拉乌尔定律证明液体混合物在 $P = 0.715$ atm 时的泡点是 80°C 。数据: 在 80°C 时, $p_B^* = 758\text{ mmHg}$, $p_T^* = 291\text{ mmHg}$ 。

(c) 如果液体加热到它的泡点, 预期会发生什么情况? (提示: 见例7-3-2下的部分)

(d) 假定没有给出分题(b)的泡点, 而要求解它。简短地讲述解题方法。

*34. 蒸气混合物的露点是当混合物在恒压下冷却时, 生成第一滴液体的温度。如果 y_i 是气相中第 i 组分的摩尔分率, 而 x_i 是在露点冷凝的液体中该组分的摩尔分率, 又如果应用拉乌尔定律, 则

$$x_i p_i^*(T_d) = y_i P$$

$$x_i = y_i P / p_i^*(T_d)$$

加和以后

$$1 - P \sum_{\text{全部可冷凝物质}} \frac{y_i}{p_i^*(T_d)} = 0$$

露点必定是用试差法算出的, 同样适合于此等式的温度。

(a) 写出把多达九种组分的混合物露点的温度间隔分类的程序。该程序要完成下列步骤。

(i) 读入总压 P (mmHg), 可冷凝物质 N 的数目, 以及每种此类物质的气相摩尔分率 y_i 和安托因方程常数 A_i , B_i 和 C_i (表7-1-1)。

(ii) 读入最初假设的露点 T 。

* 计算机题

(iii) 计算:

$$S = 1 - P \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{p_i^*(T)}$$

用安托因方程计算 p_i^* 。(目的是找出使 $S = 0$ 的 T 值)当 S 为正值,把 T 降低 2°C 再重复计算,如果 S 是负值,则将 T 增高 2°C 并重复计算。每次以 2°C 的间隔改变 T ,直到 S 的正负号变化为止。露点必定在最后两个温度之间。在该程序中要备有当温度在 0°C 以下或者在 160°C 以上,而 S 的符号仍不变化时,终止运算的措施。(如果发生这种情况,程序可能有错。)

(iv) 如果 $S_a(T_a)$ 和 $S_b(T_b)$ 是 S 在最后两个温度的值,用线性内插法计算露点为

$$T_d = T_a - \frac{S_a}{S_a - S_b} (T_a - T_b)$$

(v) 按 $y_i P / p_i^*(T_d)$ 计算每种可冷凝组分的液相摩尔分率 x_i 。

(b) 计算760mmHg时,含11.64mol%苯, 3.40%乙苯, 8.39%甲苯, 其余为不可冷凝气体的气体混合物的露点和冷凝液组成,来检验该程序。取 80°C 为估算 T_d 的初始值。

35. 气体的溶解度系数定义为在1atm的分压下,溶解于 1cm^3 溶剂中的该气体的立方厘米数(STP)。在 20°C 时 CO_2 在水中的溶解度系数是0.0901。

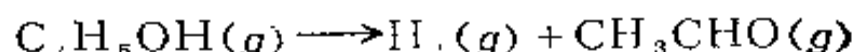
(a) 根据给定的 20°C 时 CO_2 在 H_2O 中的溶解度系数,计算亨利定律常数,单位atm/摩尔分率。

(b) 20°C 时,有多少克 CO_2 能溶解在12盎司苏打瓶中,如果苏打上方的气体是表压2.5atm的纯 CO_2 (1升 = 33.8 流体盎司)。假设流体性质同水。

(c) 溶解的 CO_2 占有多少体积,如果它于体温 37°C 和压力

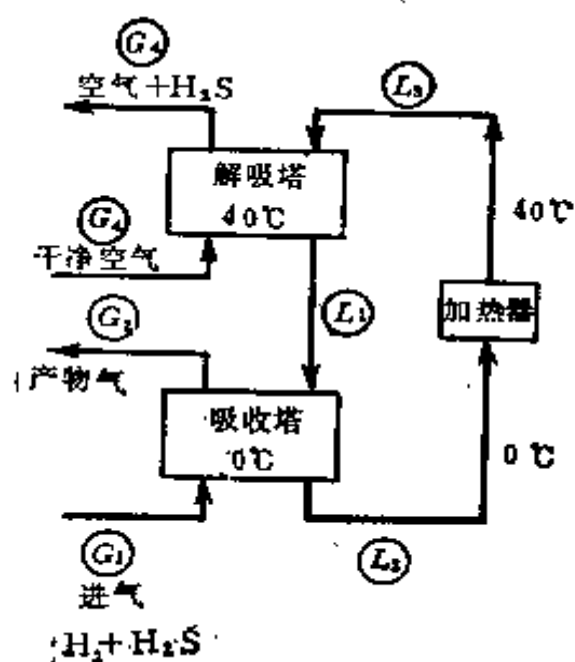
1atm从溶液中释放出来？

36. 用乙醇催化脱氢法制取乙醛：



新鲜进料(纯乙醇)与循环流股(95mol%乙醇和5mol%乙醛)混合并于280℃进入反应器。排出的气体冷却到-40℃, 冷凝出乙醛和未反应的乙醇。离开冷凝器的气体被洗涤以除去残留有机物, 氢气作为有用的反应副产物出售。50mol%乙醇的冷凝液通过一蒸馏塔。含96mol%乙醛的蒸馏液或按原样或经进一步精制而出售, 而底部流股循环回到反应器。每种气体流股的压力可达1atm。96%乙醛的生成速率为1500kg/h。计算新鲜进料、循环流股和氢的摩尔流率, 进入反应器料液的体积流率, 总转化率和单程转化率, 以及在氢洗涤塔中乙醇和乙醛被除去的速率。(提示: 在冷凝器分析中利用拉乌尔定律和安托因方程。)

37. 用二步法从含96% H_2 和4% H_2S (体积)的气体中分离 H_2S 。 H_2S 被解吸塔来的溶剂吸收。空气鼓泡通过解吸塔,



过程流股的数据

G_1 : 100mol/h

96% H_2 , 4% H_2S , 1.8atm

G_2 : 99.9% H_2 , 0.1% H_2S

G_3 : 200mol空气/h

G_4 : 40℃, 1atm

L_1 : 0.200mol% H_2S

L_2 : 设在0℃与 G_1 平衡

流出的溶剂循环回到吸收塔。

亨利定律常数： $H_2S(0^\circ\text{C}) = 27\text{atm/摩尔分率}$

计算纯溶剂的摩尔流率和 G_1 处气体的体积流率，忽略两塔中溶剂的蒸发。

38. 碳酸氢钠在水中的溶解度于 20°C 时为 $9.6\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ ， 60°C 时为 $16.4\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ 。如果碳酸氢钠的饱和溶液从 60°C 冷却到 20°C ，多少百分数的溶解盐会结晶出来？

39. 每分100升含 $50\text{g Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{l}$ 的水溶液在 40°C 操作温度下流入真空蒸发器。水需以多大速率蒸发才能在进料液中结晶出80%的盐？（ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 在 40°C 的溶解度可以在化学工程师手册中查到。近似地假设进料液的密度就是纯水的密度。）

40. 1000lb/h 的氢氧化钾水溶液流股被冷却到 0°C ，并在真空下蒸发生成 $\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体。滴定 5g 该溶液的试样，达到中和时用去 $22.4\text{ml } 1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 。 KOH 在 0°C 的溶解度是 $97\text{g KOH}/100\text{g H}_2\text{O}$ 。水需以多大速率蒸发才能在进料中沉淀出70%的 KOH ？

41. A盐可溶于S溶剂。用于测量A-S溶液中溶质浓度的电导仪的校正通过把一定量的A溶解于S而进行的，加入较多量的S使溶液体积为一固定值，并注意电导仪的读数。在 30°C 时得到如下数据。

溶解的溶质(g)	溶液的体积(ml)	仪表读数R
0	100	0
20	100	30
30	100	45

完成了下列实验:

(i) 在30℃时溶解160克A于S中, 加S直到最终溶液体积为500ml。

(ii) 缓慢冷却溶液到0℃, 同时在此温度下搅拌溶液并静止足够长的时间, 足以使晶体沉淀完成。利用电导仪测量上层液体中A的浓度。

(iii) 重新加热溶液使温度有很小的增高, 观察晶体完全溶解时的温度。

数据: 0℃时仪表读数: $R = 17.5$

10.2℃时晶体全部溶解

可假设全部A-S溶液的比重是1.1。

(a) 画出 C (gA/ml溶液) 对 R 的仪表校正曲线。

(b) 在10.2℃时, 溶解度 (gA/100gS) 是多少?

(c) 在0℃时, 溶解度 (gA/100gS) 是多少?

(d) 计算0℃时烧杯中晶体的质量。

(e) 如果烧杯中有一半溶剂在0℃时蒸发, 有多少A从溶液中分离出来?

42. 50℃饱和的一水硫酸锰水溶液加入循环流股; 混合流股部分蒸发, 剩余的液体冷却到0℃, 沉淀出七水硫酸锰晶体 ($\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。过滤冷却器的流出液。作为过程产物流股的滤饼是由90%的水合盐晶体和该晶体处于平衡的10%溶液组成的。滤液是循环流股。利用化学工程师手册或类似参考资料上的溶解度数据, 计算为在滤饼中生成900kg/h的晶体, 新鲜溶液的输入速率, 以及结晶器中水蒸发的速率。

43. 含30% MgSO_4 的水溶液冷却到50°F。利用图7-5-1计算七水盐沉淀占溶解 MgSO_4 的百分数, 以及剩余溶液的组成。

44. 60克 MgSO_4 在 200°F 时溶解于140克水中。利用图7-5-1完成下列计算。

(a) 如果溶液在 130°F 时冷却达到平衡, 求每相的数量和组成。

(b) 如果溶液在 80°F 时冷却达到平衡, 求每相的数量和组成。

(c) 如果溶液在 30°F 时冷却达到平衡, 求每相的数量和组成, 在此过程中, 体系中全部水的5%蒸发。

45. 在苯和乙二醇之间分配的正庚烷的分配系数, 在 25°C 时为0.3 (在乙二醇相中的质量分率/在苯相中的质量分率)。50克正 C_7H_{16} 加到含400g C_6H_6 和550g $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ 的烧瓶中。平衡时每相中各有多少正 C_7H_{16} ? 假设两种溶剂是不互溶的。

46. 水中有15wt%丙酮的流股以200l/min的速率进入单一平衡级萃取设备。要用氯仿于 25°C 萃取90%的丙酮。氯仿需以多大速率输入设备? 假设水和氯仿是不互溶的, 利用例-7-6-1中所给的相平衡数据。

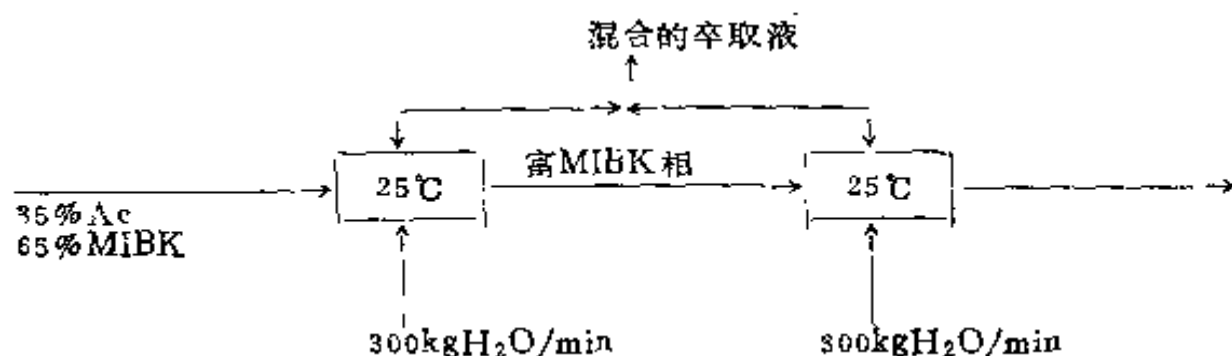
47. 在 25°C 时用水从50wt%丙酮, 50wt%正 C_6H_{14} 的混合物中萃取丙酮。利用二级间歇过程。一定量的进料混合物与等质量的水混合, 摇动混合流体并静置澄清。抽取水相, 把与过程第一级所用的同量的水加入己烷相, 并重复上述过程。在进料溶液中有多少百分数的丙酮留在后一过程的己烷中? 假设己烷和水是不互溶的, 用化学工程师手册中所给的相平衡数据。

48. 含有同等质量的水、丙酮和甲基异丁基酮的混合物。利用图7-6-1估算这种混合物在 25°C 处于平衡时各相的组成, 以及每相的质量, 如果混合物的总质量是250g。

49. 500克40%丙酮，60% H_2O 的混合物在25℃时加到300克20%丙酮，80%MIBK的混合物中。利用图7-6-1计算所得混合物中每相的质量和组成。

50. 含丙酮和水的第一流股以200lb_m/min速率流动，与纯甲基异丁基酮的第二流股在搅拌器中混合，产物流股在25℃时通过澄清池。在澄清池中形成两相并分离。其中流率为177lb_m/min的一相经分析，发现含64.5%MIBK和30%丙酮。利用图7-6-1求第二产物流股的流率和组成，以及MIBK输入设备的速率。

51. 用水从流率为200kg/min的35%丙酮，65%MIBK的混合物中萃取丙酮。在25℃时利用二平衡级操作。



如果每个萃取设备的加料量为 300kg H_2O /min，在进料溶液中有多大分率的丙酮被除去，混合萃取液的组成是什么？

第三部分 能量衡算

第八章 能量与能量衡算

能量是昂贵的。我们还没有学会如何有效地利用能够无限供应的“免费能量”，这种能量的供应者有太阳、风、潮汐。核发电厂虽然可供使用，但是如何安全地处理核反应堆产生的放射性废料，还是一个远非解决的问题；要用水力发电解决世界能源需要，得有足够的水位落差和大坝，而这些都尚嫌不足。因此我们还得利用燃料（包括气态、液态、固态燃料）燃烧所释放出来的热量作为热源，并间接地变成电能。

加工工业一直认识到无用的能量使经济效益降低，但由于以往能源的价格只占总的加工费用的很小一部分，所以经常在低效率下进行操作，近年来由于天然气和石油的来源短缺，能量价格上升了好几倍，才注意到要消除一切不必要的能耗。假如一个工厂比竞争者耗用更多的能源，它的产品就会因为价格昂贵而销售不了。

因此作为工程技术人员，在设计一个过程时，主要任务之一是仔细算出输入和输出每个过程设备的能量，并确定过程需要的总能量。因此只要象用物料衡算算出过程及其设备的

进出物料量那样，对过程进行能量衡算。用能量衡算解的一般问题有下面这几种：

1. 将流量为1250 gal/min的水用泵从一个贮槽输送到一个过程设备中去，需要多少功率(能量/时间)? (答案用来确定泵的电机的大小。)

2. 将2000 lb_m 30 °C 的水变成180 °C 的蒸汽需要多少热量?

3. 某种烃类混合物蒸馏时，产生一个液相流股和一个汽相流股，每个流股有已知的或可计算的流量和组成。蒸馏釜所需的热量由压力为15 bar的饱和水蒸气冷凝提供。当进料混合物的流量为2000 mol/h，水蒸气流量应为若干?

4. 在连续反应器中进行强放热的化学反应 $A \rightarrow B$ 。如果A的转化率为75%，为保持反应器内温度恒定，应该从反应器中移走多少热量?

5. 一个人口为500,000的城市，每天需要燃烧多少煤，才能使得到的热量所产生的蒸汽，推动涡轮机发出足够的电力以供使用?

6. 一个化学过程，由4台反应器、25台泵、众多的压缩机、蒸馏塔、混合槽、蒸发器、压滤机和其它的一些物料处理、分离设备组成，每个单元设备，需要加入或放出功和热这样的能量。

(1) 应如何设计过程的操作才会使所需的总能量最低? (例如能不能把释放能量的设备所放出的能量供给吸能设备?)

(2) 设计完成了的过程，总共需要多少能量? 这些能量的费用是多少? (答案用来确定这个过程在经济上是否可行。)

本章的内容是介绍如何列式进行能量衡算和能量衡算的应用。8-1节说明一个过程系统可能具有的能量形式，以及能

量输入输出系统的途径；8-2节叙述计算过程流股动能和重力位能的方法；8-3节和8-4节推导了封闭(间歇)体系和敞开(连续)体系的能量衡算普遍式；8-5节至8-7节介绍这些公式的各种应用。

8-1 能量的形式：热力学第一定律

体系的总能量有三部分：

1. 动能。体系作为一个整体，相对于某个参考坐标(一般是指地球表面)运动形成的能量。

2. 位能。体系在势场中由于所处的位置(例如在重力场或电磁场中)，或由于所处的形态与某个平衡态相对而形成的能量(例如将弹簧拉伸)。

3. 内能。是由分子运动而形成的能量。包括分子相对于体系物质中心的运动，分子的转动和振动，分子间相互的电磁作用，以及组成分子的原子、亚原子的运动和相互作用所形成的能量。

若一个过程体系是封闭的，即在过程进行时体系的边界处没有物质进出。体系与环境间能量的传递有下面这两种方式：

1. 热量的形式是由于体系与环境间存在温差面造成的能量传递，热量传递的方向总是由高温传向低温，由环境向体系传递的热量规定为正值。

2. 功的形式是由于施加了除温度以外的推动力而形成的能量，这些推动力有力、扭矩、电压。例如气缸中的气体膨胀，克服阻力推动活塞，气体就对活塞作了功(能量以功的形式从气体传到环境，这个环境也包括活塞)。在本书中，功与热一

样,规定环境向系统做功为正值*。

功和热只是指被传递的热量,我们可以说加到系统中或从系统中取出多少热和功,如果说系统中具有或含有多少热和功,就没有意义了。

能量的单位与功的单位一样,是力乘距离;例如 $J(N \cdot m)$ 、 $erg(dyn \cdot cm)$ 、和 $ft \cdot lb_f$ 。也常用这样的能量单位,把在1atm恒压下,在一定的温度范围内,提高一定质量的水的温度所需加入的热量作为能量单位。最常用的单位如下表所列,

单 位	符 号	水 的 质 量	温 度 范 围
千 卡	kcal	1kg	15~16°C
卡	cal	1 g	15~16°C
英国热量单位	Btu	1lb _m	60~61°F

能量单位间换算所用的换算因子列于附录B-1。

能量衡算的基本原理是能量转化定律,即能量既不能创造也不能消灭,这个定律就是热力学第一定律。

思考题

1. 一个体系可具有哪几种能量形式? 封闭体系输入和输出的能量是多少?
2. 为什么说一个体系具有多少热量是没有意义的?
3. 假如体系初始的能量(内能 + 动能 + 位能)为 E_i , 终了

* 习惯上也常用负值,可任意选用正负号,只要使用时保持一致,但为了避免在阅读热力学参考书时引起混淆,可按照习惯取。

的能量是 E_t ，环境将热能 Q 传给体系，环境将功 W 传给体系，按照热力学第一定律， E_t 、 E_r 、 Q 、 W 之间的关系是什么？

8-2 动能和位能

质量为 m 的物体，以速度 v 运动，则相对于地球表面的动能为

$$E_k = \frac{mv^2}{2g_c} \quad (8-2-1)$$

如果流体以质量流率 m 和匀速 v 流入体系，则按(8-2-1)式算出的 E_k ，可看作是通过流体将动能输入体系的速率。

例8-2-1 流动流股所传输的动能

水以 $2 \text{ m}^3/\text{h}$ 的流率，经内径 2 cm 的管子流入一设备，计算该流股的 E_k ，单位是 J/s 。

解 先计算线速度(等于体积流率除以管子的截面积)和流体的质量流率

$$v = \frac{2 \text{ m}^3}{\text{h}} \left| \frac{(100)^2 \text{ cm}^2}{\text{m}^2} \right| \frac{1}{\pi (1)^2 \text{ cm}^2} \left| \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right| = 1.77 \text{ m/s}$$

$$m = \frac{2 \text{ m}^3}{\text{h}} \left| \frac{1000 \text{ kg}}{\text{m}^3} \right| \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 0.556 \text{ kg/s}$$

再由式(8-2-1)

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{0.556 \text{ kg/s}}{2} \left| \frac{(1.77)^2 \text{ m}^2}{\text{s}^2} \right| \frac{1 \text{ N}}{\text{kg} \cdot \text{m/s}^2} \\ &= 0.870 \text{ N} \cdot \text{m/s} = 0.870 \text{ J/s} \end{aligned}$$

质量为 m 的物体，其重力位能为

$$E_p = m \frac{g}{g_c} z \quad (8-2-2)$$

式中 z 为物体高于参考平面的高度。在此参考平面上,人为规定 E_p 为零。如果 m 是流股的质量流率,则 E_p 可视为是流股传输位能的速率。

例8-2-2 增大流动流体的位能

用泵将原油从220m深的油井输到离地平面20m高的贮罐,流率是15.0kg/s。计算由此产生的位能增大速率。

解 $\Delta z = z_{\text{初}} - z_{\text{终}} = +240\text{m}$

$$\Delta E_p = m \frac{g}{g_c} \Delta z$$

$$= \frac{15.0 \text{ kg}}{\text{s}} \left| \frac{9.81 \text{ N}}{\text{kg}} \right| \frac{240 \text{ m}}{1} = 35300 \text{ N} \cdot \text{m/s} = 35300 \text{ J/s}$$

也就是说泵至少需要有这样大的功率才能将原油按要求的流率从油井送到贮罐。

思考题

某气体在等直径的长管内流动,管子的出口高于进口,气体在出口处的压力比进口处略低。整个管内的气体温度不变,体系处于稳态。

1. 比较进口处和出口处气体质量流率,结果如何? 密度呢? 体积流率呢?

2. 从进口到出口,气体位能的变化是正的呢,负的呢,还是为零? 动能的变化又如何?

8-3 封闭体系的能量衡算

说一个体系是敞开的还是封闭的,要看在进行能量衡算

的这段时间内，体系的边界上有没有物质通过。从这个含意出发，间歇过程体系就是封闭体系，而半间歇和连续体系就是敞开体系。

由封闭体系的两个时间条件可推导出能量衡算的积分式。由于能量既不能创造又不能消灭，因此通用衡算式(5-2-1)中的生成项和消耗项均可略去，而得

$$\text{积累} = \text{输入} - \text{输出} \quad (8-3-1)$$

在5-2c节推导封闭体系的物料衡算积分式时，略去了输入项和输出项，这是因为从定义可知，封闭体系的边界没有物质穿越。但是可以有能量以热或功的形式通过边界传递，因此式(8-3-1)的等号右侧就不可能自动略去。与物料衡算相类似，积累项应等于衡算量(在此即为体系的能量)的终值减去该量的初值。故式(8-3-1)可写作

$$\text{体系终能量} - \text{体系初能量} = \text{传给体系的净能量(进 - 出)} \quad (8-3-2)$$

$$\begin{aligned} \text{在此} \quad & \text{体系的初能量} = U_i + E_{k,i} + E_{p,i} \\ & \text{体系的终能量} = U_f + E_{k,f} + E_{p,f} \\ & \text{传递的能量} = Q + W \end{aligned}$$

式中的下标*i*和*f*表示体系的初态和终态，*U*、*E_k*、*E_p*、*W*、*Q*表示内能、动能、位能、环境对体系所作的功、环境传递给体系的热量，因此式(8-3-2)变成

$$\begin{aligned} & (U_f - U_i) + (E_{k,f} - E_{k,i}) + (E_{p,f} - E_{p,i}) \\ & = Q + W \end{aligned} \quad (8-3-3)$$

如用符号Δ表示终态与初态之差，则得

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q + W \quad (8-3-4)$$

式(8-3-4)为热力学第一定律用于封闭体系的基本形式。当将此式用于一定的过程时，应该注意以下几点：

1. 体系的内能几乎完全取决于化学组成、聚集态、体系物料的温度。理想气体的 U 与压力无关,液体和固体的 U 几乎与压力无关。因此,如果在一个过程中,没有温度、相、化学组成的变化,且过程物料全部是固体、液体或理想气体,则 $\Delta U \approx 0$ 。

2. 假如体系及其环境的温度相同(或假如体系完全隔热),则 $Q = 0$,称该体系是绝热的。

3. 在封闭体系中,由于体系边界克服阻力而移动,或由于沿着边界有电流或辐射流产生,而对体系作功或体系作功。(第一种功的例子是装在体系边界上的活塞的移动或轴的转动。)如果封闭体系中没有任何运动部件或产生电流,则 $W = 0$ 。

4. 如果过程中包含除了高度变化以外的位能变化(例如反抗弹性约束力或电场、磁场而运动),则这些变化一定要包含在式(8-3-4)的 ΔE_p 项中。

思考题

1. 封闭体系和敞开体系的含意是什么?什么是绝热体系?

2. 如果向体系中加入250J的热量,则能量衡算式中的 Q 值多大?如果体系向环境作250J的功, W 值是多大?

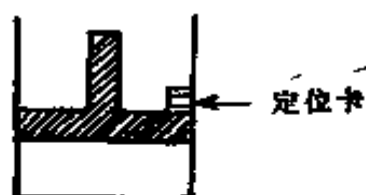
3. 如果封闭体系在过程起始时的内能为100kcal,终了时为50kcal,问 ΔU 多大?

4. 在什么情况下,纯物质的 U 有可能与压力无关?

例8-3-1 封闭体系的能量衡算

气缸中有气体,并装有一个可移动的活塞。气体的起始温度为25℃。

将活塞保持在某个固定位置,把气缸置于沸水中,气体吸



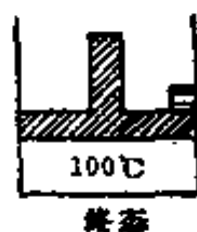
收了2kcal的热量,并于100℃(以及某个较高的压力)保持平衡。放松活塞,气体作了100J的功,活塞到达一个新的平衡位置,气体的终温为100℃。

写出该过程两步中每一步的能量衡算式,将每个式子中能量的未知项算出来。在解此题时,将气缸中的气体作为体系,忽略由于活塞垂直运动引起的气体位能变化。假使气体是理想气体。能量均以焦耳表示。

解 (a)

$$\begin{aligned}\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p \\ = Q + W\end{aligned}$$

(式8-3-4)



已知 $\Delta E_k = 0$ (因为体系是静止的);

$\Delta E_p = 0$ (没有垂直位移);

$W = 0$ (没有移动边界)

$$\Delta U = Q$$

因 $Q = 2 \text{ kcal}$

$$\Delta U = \frac{2 \text{ kcal} \left| \frac{10^3 \text{ cal}}{\text{kcal}} \right| \frac{1 \text{ J}}{0.23901 \text{ cal}}}{1} = 8368 \text{ J} = \Delta U$$

因此气体从25℃到100℃得到8368J的内能。

$$\begin{aligned}(b) \quad \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p \\ = Q + W\end{aligned}$$



已知 $\Delta E_k = 0$ (体系在初态和终态是静止的);

$\Delta E_p = 0$ (前提是可以

忽略的)；

$$\Delta U = 0 \text{ (理想气体 } U \text{ 仅与 } T \text{ 有关, 而 } T \text{ 不变)}$$

$$0 = Q + W$$

因 $W = -100\text{J}$ (为何是负值?)

$$Q = 100\text{J}$$

因此当气体膨胀并在 100°C 重新达到平衡, 要吸收 100J 的热量。

8-4 稳态下敞开体系的能量衡算

过程进行时, 边界处有物质穿越的体系, 称为敞开体系。当有物质加入时, 就必定要向体系做功, 如有物质排出, 就向环境做功。这两类功均应包含于能量衡算式中。

8-4a 节要介绍流体通过连续的过程体系所需功的计算方法, 8-4b 节要复习第七章引入的强度变量和广度变量的概念, 并且引入物质的比性质的概念。8-4c 节要利用前面两节的结果导出稳态下敞开体系的能量衡算式。

8-4a 流动功和轴功

环境向敞开体系所作的净功 W 可写作

$$W = W_s + W_f \quad (8-4-1)$$

式中, W_s = 轴功, 即体系内的运动部件 (例如泵的叶轮) 对过程流体所作的功。

W_f = 流动功, 即作用于体系入口处流体的功减去作用于体系出口处流体的功。

为了导出 W_f 的表达式, 设体系如下图所示

流体进入管子时的压力为 $P_{\text{进}} (\text{N/m}^2)$, 体积流率为 $V_{\text{进}}$

$$\frac{V_{\text{进}}(\text{m}^3/\text{s})}{P_{\text{进}}(\text{N}/\text{m}^2)} \rightarrow \left[\text{过程装置} \right] \frac{V_{\text{出}}(\text{m}^3/\text{s})}{P_{\text{出}}(\text{N}/\text{m}^2)} \rightarrow$$

(m^3/s), 出口的压力为 $P_{\text{出}}(\text{N}/\text{m}^2)$, 体积流率为 $V_{\text{出}}(\text{m}^3/\text{s})$ 。
流体进入体系时所作的功为

$$W_{\text{进}}(\text{N} \cdot \text{m}/\text{s}) = P_{\text{进}}(\text{N}/\text{m}^2) V_{\text{进}}(\text{m}^3/\text{s}) \quad (8-4-2)$$

离开体系的流体向环境所作的功

$$W_{\text{出}} = P_{\text{出}} V_{\text{出}} \quad (8-4-3)$$

在体系进、出口间所作的净功

$$W_f = P_{\text{进}} V_{\text{进}} - P_{\text{出}} V_{\text{出}} \quad (8-4-4)$$

如果体系有好几个进口流股和出口流股, 则将每个 PV 乘积加起来计算 W_f 。

思考题

不可压缩的液体流经水平直管, 流体在管内摩擦会产生少量的热量; 为抵消这种现象, 要对流体作流动功, 以推动流体通过体系(因此 W_f 大于零)。

1. $V_{\text{进}}$ 与 $V_{\text{出}}$ 之间的关系如何? (V 是流体的体积流率。记住流体是不可压缩的)

2. $P_{\text{进}}$ 与 $P_{\text{出}}$ 之间的关系必为如何? ($P_{\text{进}} > P_{\text{出}}$, $P_{\text{进}} = P_{\text{出}}$ 或 $P_{\text{进}} < P_{\text{出}}$?)

8-4b 比性质: 焓

如7-2节所述, 过程物料的性质有两种, 即广度性质(与物质的数量成正比)与强度性质(与数量无关)这两种。质量、摩尔数、体积(或连续流股中的质量流率、摩尔流率、体积流率)、

动能、位能、内能(或连续流股中的这些量的传递速率)都属于广度性质,而温度、压力、密度属强度性质。

比性质是一种强度性质,由流股物料的总量(或流率)除以流股的广度性质而得。例如,流体的体积是 200cm^3 ,流体的质量是 200g ,则流体的比容为 $1\text{cm}^3/\text{g}$ 。同样,如流股的质量流率为 $100\text{lb}_m/\text{min}$,体积流率为 $150\text{ft}^3/\text{min}$,则流股物料的比容为 $(150/100 = 1.5\text{ft}^3/\text{lb}_m)$;如果这个流股输送的动能为 $300\text{J}/\text{min}$,则流股物料的比动能为 $(300\text{J}/\text{min})/(100\text{lb}_m/\text{min}) = 3\text{J}/\text{lb}_m$,我们用符号 $\hat{}$ 表示比性质,例如 \hat{V} 为比容, \hat{U} 为比内能等。

假如于某个温度和压力,物料的比内能为 $\hat{U}(\text{J}/\text{kg})$ 。则质量为 $m(\text{kg})$ 的这种物料,其总内能为

$$U(\text{J}) = m(\text{kg})\hat{U}(\text{J}/\text{kg}) \quad (8-4-5)$$

同样,在连续流中,当这种物料的质量流率为 $m(\text{kg}/\text{s})$,则所传递的内能为

$$U(\text{J}/\text{s}) = m(\text{kg}/\text{s})\hat{U}(\text{J}/\text{kg}) \quad (8-4-6)$$

在敞开体系的能量衡算式中要用到的一个性质(第8-4c节)是比焓,定义为

$$\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V} \quad (8-4-7)$$

式中 P 为总压, \hat{U} 和 \hat{V} 为比内能和比容,在用式(8-4-7)算 \hat{H} 时,所需的换算因子,要用到气体常数,可在附录B-1中找到,具体可见下面举例。

例8-4-1 焓的计算

氦于 300K 和 1atm 的比内能为 $3800\text{J}/\text{mol}$,在同样温度和压力下的比摩尔体积为 $24.63\text{ l}/\text{mol}$ 。计算此温度、压力下氮

的比焓。300K、1atm、摩尔流率250kgmol/h的氮流股，焓的传递速率为多大？

$$\text{解 } \hat{H} = \hat{U} + P \hat{V} = 3800 \text{ J/mol} + (1 \text{ atm}) (24.63 \text{ l/mol})$$

为了将第二项转换成焦耳，需要一个换算因子(J/l·atm)，由附录B-1 气体常数表查得

$$0.08206 \text{ l} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K} = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

将上面等式中等号右面项除以左面项，即得所需的因子

$$\frac{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{0.08206 \text{ l} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K}} = 101.3 \text{ J/l} \cdot \text{atm}$$

因此

$$\begin{aligned} \hat{H} &= 3800 \text{ J/mol} + \frac{24.63 \text{ l} \cdot \text{atm}}{\text{mol}} \left| \frac{101.3 \text{ J}}{\text{l} \cdot \text{atm}} \right| \\ &= 6295 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

当 $n = 250 \text{ kg mol/h}$

$$H = n\hat{H} = \frac{250 \text{ kgmol}}{\text{h}} \left| \frac{10^3 \text{ mol}}{\text{kgmol}} \right| \frac{6259 \text{ J}}{\text{mol}} = 1.57 \times 10^6 \text{ J/h}$$

思考题

某种流体的比内能为200 cal/g

1. 30g这样的流体，内能有多少？
2. 如流体以流速5 g/min流出体系，则由体系传出的内能的速率有多大？
3. 为了计算这种流体的比焓，应该知道些什么？

8-4c 稳态敞开体系的能量衡算

稳态敞开体系的热力学第一定律形式为

$$\text{进量} = \text{出量} \quad (8-4-8)$$

(原始衡算式中的积累项、生成项以及消耗项为什么没有了?)“进量”项,指的是进入过程的所有流股所传递动能、位能、内能的速率,加上以热和功的形式所传递的能量的速率;“出量”项是输出流股传递能量的总速率。

如 E_j 表示一个过程的第 j 个输入或输出流股传递能量的总速率, Q 和 W 为热量和功传入过程的速率,则式(8-4-8)可写成

$$\begin{aligned} Q + W + \sum_{\text{输入流股}} E_j &= \sum_{\text{输出流股}} E_i \\ \sum_{\text{输出流股}} E_i - \sum_{\text{输入流股}} E_j &= Q + W \end{aligned} \quad (8-4-9)$$

如 m_j 、 $E_{k,j}$ 、 $E_{p,j}$ 、 U_j 分别表示第 j 个过程流股的质量流率、动能、位能、内能。则由该流股传入体系或自体系传出能量的速率为

$$E_j = U_j + E_{k,j} + E_{p,j}$$

$$\begin{aligned} \text{已知 } U_j &= m_j \hat{U}_j, & E_{k,j} &= m_j v_j^2 / 2g_c, & E_{p,j} &= m_j (g/g_c) z_j \\ \text{则 } E_j &= m_j (\hat{U}_j + \frac{v_j^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_j) \end{aligned} \quad (8-4-10)$$

式中 v_j 为第 j 个流股的速度, z_j 为该流股相对于 $E_j = 0$ 参考面的高度。

环境向体系所作的总功 W ,等于轴功 W_s 加流动功 W_f 。如果 V_j 为第 j 个流股的体积流率, P_j 为该流股的压力,则由8-4a节可得

$$W_f = \sum_{\text{输入流股}} P_j V_j - \sum_{\text{输出流股}} P_i V_i$$

$$V_i = m_i \hat{V}_i$$

$$W = W_s + \sum_{\text{输入流股}} m_i P_i \hat{V}_i - \sum_{\text{输出流股}} m_i P_i \hat{V}_i \quad (8-4-11)$$

将式(8-4-10) E_i 的式子和式(8-4-11) W 的式子代入式(8-4-9), 并将 PV 项移至等号左侧, 可得

$$\begin{aligned} & \sum_{\text{输入流股}} m_i [\hat{U}_i + (P_i \hat{V}_i) + \frac{v_i^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_i] \\ & - \sum_{\text{输出流股}} m_i [\hat{U}_i + (P_i \hat{V}_i) + \frac{v_i^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_i] = Q + W_s \quad (8-4-12) \end{aligned}$$

式(8-4-12)可用于所有的稳态敞开体系的能量衡算问题。一般总是把 $\hat{U}_i + P_i \hat{V}_i$ 项合写成 \hat{H}_i , 前面已谈过这个变量就是比焓, 用了这个变量后, 式(8-4-12)变成

$$\begin{aligned} & \sum_{\text{输出流股}} m_i (\hat{H}_i + \frac{v_i^2}{g_c} + \frac{g}{g_c} z_i) - \sum_{\text{输入流股}} m_i (\hat{H}_i + \frac{v_i^2}{g_c} + \frac{g}{g_c} z_i) \\ & = Q + W_s \quad (8-4-13) \end{aligned}$$

用符号 Δ 表示输出总量减去输入总量, 则

$$\sum_{\text{输出流股}} m_i \hat{H}_i - \sum_{\text{输入流股}} m_i \hat{H}_i = \Delta H \quad (8-4-14a)$$

$$\sum_{\text{输出流股}} m_i v_i^2 / 2g_c - \sum_{\text{输入流股}} m_i v_i^2 / 2g_c = \Delta E_k \quad (8-4-14b)$$

$$\sum_{\text{输出流股}} m_i z_i (g/g_c) - \sum_{\text{输入流股}} m_i z_i (g/g_c) = \Delta E_p \quad (8-4-14c)$$

当用这些量表示, 式(8-4-13)变成

$$\Delta H + \Delta E_k + \Delta E_p = Q + W_s \quad (8-4-15)$$

式(8-4-15)用作大多数稳态敞开体系的能量衡算的依据。

注意,如果输入、输出流股的比变量值相同,式(8-4-15)中相应的项可以略去,例如,假如 \hat{H}_i 在所有流股中相同,则由式(8-4-14a)得

$$\Delta H = \hat{H} \left[\sum_{\text{输出流股}} m_i - \sum_{\text{输入流股}} m_j \right] \quad (8-4-16)$$

但是根据总的物料衡算,方括号内的量(即简单地为输入物总量减去输出物总量)等于零,因此显然 $\Delta H = 0$ 。

思考题

在下列各种情况下式(8-4-15)如何简化?

- (a) 体系中没有运动部件。
- (b) 体系及环境的温度相同。
- (c) 所有流股的线速度相等。
- (d) 进、出过程的所有流股处于相同高度。

例8-4-2 涡轮的能量衡算

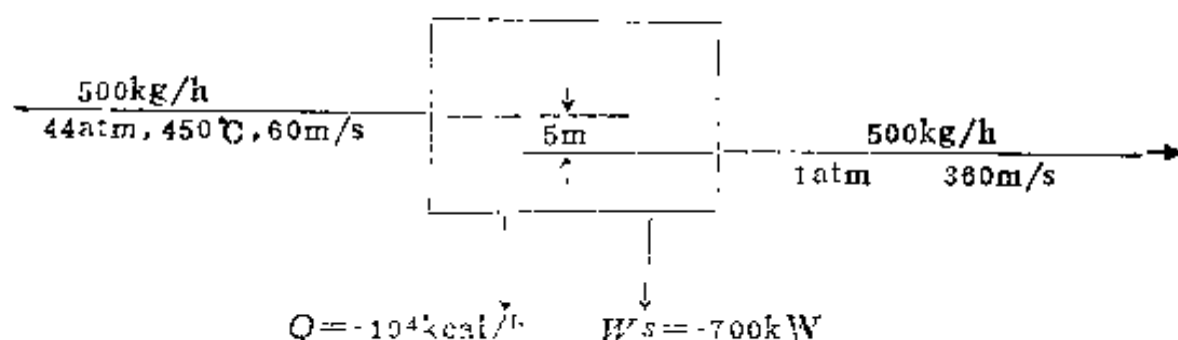
每小时有 5000 千克的蒸汽驱动涡轮。进涡轮的蒸汽为 44atm、450℃,线速度为60m/s,蒸汽离涡轮的位置是在涡轮进口位置以下 5 m,常压,速度为 360 m/s。涡轮作轴功 700kW,涡轮的热损失估计为 10^4 kcal/h,计算过程中的比焓变化。

解

由式(8-4-15)

$$\Delta H = Q + W_s - \Delta E_k - \Delta E_p$$

通常,热、功、动能、位能都用不同的单位表示。为了算 ΔH ,



可以将各个能量项换算成 kW (kJ/s), 换算时可用附录 B-1 的换算因子, 首先注意 $m = (500/3600) = 0.139 \text{ kg/s}$

$$\begin{aligned}
 \Delta E_t &= \frac{m}{2g_c}(v_2^2 - v_1^2) \\
 &= \frac{0.139 \text{ kg/s}}{2} \left| \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2} \right| \left| \frac{(360^2 - 60^2) \text{ m}^2}{\text{s}^2} \right| \left| \frac{1 \text{ W}}{1 \text{ N} \cdot \text{m/s}} \right| \\
 &\quad \left| \frac{1 \text{ kW}}{10^3 \text{ W}} \right| \\
 &= 8.75 \text{ kW}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta E_p &= \frac{mg}{g_c}(z_2 - z_1) \\
 &= \frac{0.139 \text{ kg/s}}{1} \left| \frac{9.81 \text{ N}}{\text{kg}} \right| (-5) \text{ m} \left| \frac{1 \text{ kW}}{10^3 \text{ N} \cdot \text{m/s}} \right| \\
 &= -6.81 \times 10^{-3} \text{ kW}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q &= \frac{-10^4 \text{ kcal}}{\text{h}} \left| \frac{\text{J}}{0.239 \times 10^{-3} \text{ kcal}} \right| \left| \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right| \left| \frac{1 \text{ kW}}{10^3 \text{ J/s}} \right| \\
 &= -11.6 \text{ kW}
 \end{aligned}$$

$$W_s = -700 \text{ kW}$$

$$\Delta H = Q + W_s - \Delta E_t - \Delta E_p = -720 \text{ kW}$$

但

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= m(\hat{H}_2 - \hat{H}_1) \\
 \hat{H}_2 - \hat{H}_1 &= \Delta H/m = \frac{-720 \text{ kJ/s}}{0.139 \text{ kg/s}} = -5180 \text{ kJ/kg}
 \end{aligned}$$

8-5 热力学数据表

8-5a 参考态和状态性质

我们无法知道一个过程物料 \hat{U} 的绝对值,但是可以确定与一定的状态变化(温度、压力、相)相对应的 \hat{U} 的差。例如可以将已知质量为 m 的物质通过特定的状态变化,使得除了 ΔU 以外的能量衡算各项(如热、功、位能差、动能差)均已知。当 $\Delta \hat{U} = (\Delta U/m)$ 确定后,相同物态变化的 $\Delta \hat{H}$ 即 $\Delta \hat{U} + \Delta P\hat{V}$ 便可算得。

要将测得的 \hat{U} 或 \hat{H} 变化值列表,一个较好的方法是选择一个温度、压力、聚积态作为参考态,并把此参考态至一系列其它状态间的 $\Delta \hat{U}$ 或 $\Delta \hat{H}$ 列出。例如,测得了一氧化碳在参考态 0°C 、 1atm 至另两个状态间的焓度,结果如下:

$$\text{CO(气, } 0^\circ\text{C, } 1\text{ atm)} \rightarrow \text{CO(气, } 100^\circ\text{C, } 1\text{ atm)}; \Delta \hat{H}_1 \\ = 2919\text{ J/mol}$$

$$\text{CO(气, } 0^\circ\text{C, } 1\text{ atm)} \rightarrow \text{CO(气, } 500^\circ\text{C, } 1\text{ atm)}; \\ \Delta \hat{H}_2 = 15060\text{ J/mol}$$

由于无法知道 \hat{H} 的绝对值,为方便起见,规定参考态时的 $\hat{H}_0 = 0$,则 $\Delta \hat{H}_1 = \hat{H}_1 - 0 = \hat{H}_1$, $\Delta \hat{H}_2 = \hat{H}_2 - 0 = \hat{H}_2$, 等等,因此可以得到一张 1atm 时的CO的焓表:

注意表中 100°C 时 \hat{H} 值为 2919 J/mol ,这并不表示 100°C 、

$T(^{\circ}\text{C})$	$\hat{H}(\text{J/mol})$
0	0
100	2919
500	15060

1 atm时CO的比焓绝对值为2919J/mol,而是指CO由参考态变到100℃、1 atm状态时焓 \hat{H} 之差。因此我们就说CO在100℃、1 atm时的焓值相对于0℃、1 atm时的焓值为2919 J/mol。

有的焓表标明表中的 \hat{H} 值是以什么参考态作为基准的,而有的焓表就没有标明。但是当从表列的一个状态到表列的另一个状态来计算 $\Delta \hat{H}$ 时,不必知道参考态。比如状态1的焓为 \hat{H}_1 , 状态2的焓为 \hat{H}_2 , 则状态1到状态2的 $\Delta \hat{H}$ 等于 $\hat{H}_2 - \hat{H}_1$, 而不必考虑 \hat{H}_1 和 \hat{H}_2 是以什么参考态为基准的。(注意:假如用不同的两张表,要求这两张表的参考态相同。)举例来说,CO在1 atm下从100℃到500℃的 $\Delta \hat{H}$ 为(15060 - 2919) J/mol = 12141 J/mol。假如用另一种参考态来算时, CO在100℃和500℃时的比焓 \hat{H}_1 和 \hat{H}_2 与上面不会一样,但是 $\hat{H}_2 - \hat{H}_1$ 仍然是12141 J/mol。

得到这样有用的结论,正是由于 \hat{H} 与 \hat{U} 一样,也是一个状态性质,即体系组分的性质,其数值仅与体系的状态(温度、压力、相、组成)有关,而与体系如何达到那个状态无关*。我们

* 我们不准备讨论 \hat{U} 和 \hat{H} 如何满足这个条件,关于这一点,各种热力学的参考书均有详细的讨论。

在第九章还要详细论述这个概念。

例8-5-1 列表焓值的应用

下面这些数据均取自饱和氯甲烷的数据表

状态	$T(^{\circ}\text{F})$	$P(\text{psi})$	$\hat{V}(\text{ft}^3/\text{lbm})$	$\hat{H}(\text{Btu}/\text{lb}_m)$
液	-40	6.878	0.01553	0.000
汽	0	18.90	4.969	196.23
汽	50	51.99	1.920	202.28

(a) 这些焓值的参考态是什么?

(b) 计算饱和氯甲烷蒸气从50°F变到0°F的 $\Delta\hat{H}$ 和 $\Delta\hat{U}$ 。

解 (a) 参考态为-40°F, 6.878 psi, 液态(此状态的 $\hat{H}=0$)。在解分题(b)时并不需要知道这一点。

$$\begin{aligned}(b) \quad \Delta\hat{H} &= \hat{H}(0^{\circ}\text{F}) - \hat{H}(50^{\circ}\text{F}) = (196.23 - 202.28) \\ &= -6.05 \text{ Btu/lb}_m\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta\hat{U} &= \Delta\hat{H} - \Delta P\hat{V} = \Delta\hat{H} - (P_{\text{终}}\hat{V}_{\text{终}} - P_{\text{始}}\hat{V}_{\text{始}}) \\ &= -6.05 \text{ Btu/lb}_m\end{aligned}$$

$$- \frac{[(18.90)(4.969) - (51.99)(1.920)] \text{ft}^3 \cdot \text{psi}/\text{lb}_m}{10.73 \text{ ft}^3 \cdot \text{psi}/\text{lb}_m \cdot \text{R}}$$

$$\begin{aligned}&= - \frac{1.987 \text{ Btu}}{10.73 \text{ ft}^3 \cdot \text{psi}} \\ &= -4.96 \text{ Btu/lb}_m\end{aligned}$$

换算因子(Btu/ft³·psi)的值由本书附录 B-1 的气体常数表中查得。(请加以核实)

许多物质的焓和其它状态性质的表可在美国化学工程师手册的3-150~3-209页查得，另外的参考书各列于本章习题前面。

思考题

1. 什么是状态变量？

2. 0°C 、 1 atm 时蒸气 A 相当于 0°C 、 1 atm 液体 A 的焓为 5000 J/kg ， 30°C 、 1 atm 时为 7500 J/kg 。

(a) 0°C 、 1 atm 时 $A(v)$ 的 \hat{H} 多大？

(b) 0°C 、 5 atm 时 $A(v)$ 的 \hat{H} 近似值多大？

(c) 过程 $A(v, 30^{\circ}\text{C}, 1\text{ atm}) \rightarrow (v, 0^{\circ}\text{C}, 1\text{ atm})$ 的 $\Delta\hat{H}$ 多大？

答案与焓表的参考态有没有关系？为什么？

8-5b 水蒸气表

长期来，将水的物理性质汇编在一起的水蒸气表一直是机械和化学工程师的标准参考资料，发电机中的蒸汽循环也用到它。

水蒸气表见一般手册。这些表的参考态为水的三相点，即 0.01°C 、 0.00611 bar ，在此状态下规定 \hat{U} 为零。在这种表中列有饱和蒸汽的比容、内能和焓，有的表是以温度编排的，有的是以压力编排的。例如规定一个温度，就可在以温度编排的表中查得 \hat{V} 、 \hat{U} 、 \hat{H} 和与此温度相当的饱和蒸汽压力。（回忆相律，现在要确定饱和的单组分两相体系的一个强度变

量,其它强度量已全部规定。)还有一种是过热水蒸气表,表示过热蒸汽的上述性质随温度和压力而变的数据。

水蒸气表的使用见例8-5-2。

例8-5-2 水蒸气表

10 bar(绝压)、过热度为190℃的过热水蒸气,以流率 $m = 200 \text{ kg/h}$ 进入涡轮。涡轮绝热操作,排出1 bar的饱和水蒸气。计算涡轮输出的功率为多少千瓦?忽略动能和位能的变化。

解 稳态敞开体系的能量衡算为

$$W = \Delta H = m (\hat{H}_{\text{出}} - \hat{H}_{\text{进}})$$

(为什么热量项被略去了?)

输入蒸汽:由过热水蒸气表,10 bar 饱和蒸汽的饱和温度为180℃(请加核实),故蒸汽进口温度为180℃ + 190℃ = 370℃,在同一表中内插得

$$\hat{H}_{\text{进}}(10\text{bar}, 370^\circ\text{C}) = 3201\text{kJ/kg}$$

输出蒸汽:由水蒸气表查得1 bar饱和蒸汽的焓为

$$\hat{H}_{\text{出}}(1\text{bar}, \text{饱和}) = 2675\text{kJ/kg}$$

能量衡算

$$\begin{aligned} W = \Delta H &= \frac{2000\text{kg}}{\text{h}} \left| \frac{(2675 - 3201)\text{kJ}}{\text{kg}} \right| \frac{1\text{h}}{3600\text{s}} \\ &= -292\text{kJ/s} = -292\text{kW} \end{aligned}$$

即涡轮能发出292kW的功率给环境。

过热水蒸气表列出了液体水和蒸汽的物性数据。如果要确定温度为 T ,压力为 P 的液体水的 \hat{H} ,在这张表中就不容易查找,但可用下法计算:(1)由饱和水蒸气表查一定温度下饱和液体的 \hat{U} 和 \hat{V} , (2)设这些数据与压力无关,计算 $\hat{H}(P, T) =$

$\hat{U} + P\hat{V}$ 。另外如果压力不是太高(小于50bar)或压力未知,就略去 $P\hat{V}$ 校正项,并且采用饱和水蒸气表中的饱和液体焓 $\hat{H}(T)$ 。

8-6 能量衡算步骤

在解能量衡算的问题时,画一张标有流股特性的简图是很有必要的。在标流股特性时,要把计算每个流股组成的比焓所需的条件都算上,包括已知的温度和压力。当过程物料的聚集态容易混淆时应该指明,例如,不要简单地写成 H_2O ,应该根据水处于固态、液态、汽态分别写成 $H_2O(s)$, $H_2O(l)$ 、 $H_2O(v)$ 。

例8-6-1 单组分过程的能量衡算

两股水混合成锅炉的进水。过程数据如下:

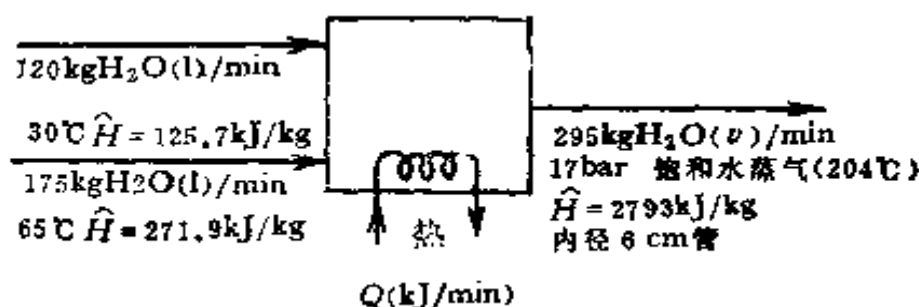
进料流股1: 120kg/min 30℃

进料流股2: 175kg/min 65℃

锅炉压力 17bar(绝对压力)

出口蒸汽通过内径为6cm的管子离开锅炉。如产生的蒸汽是锅炉压力下的饱和蒸汽;计算每分钟要供应锅炉多少千焦的热量。忽略进水的动能。

解



解这类问题的第一步,是用物料衡算的方法确定(如有可能的话)各个流股组分的流率。本题中只要对水作物料衡算,即可知产生蒸汽的流率为295kg/min。

第二步是确定每个流股组分的比焓。由水蒸气表确定30℃和65℃液态水的 \hat{H} ,以及压力为17bar时的饱和蒸汽焓。后面这项也可以由饱和蒸汽压力对应的温度查表得到。注意,查液体水的焓时所用的压力,可以等于、也可以不等于进水的实际压力(这个压力我们并不知道),但是我们认为液体水的焓几乎与压力无关,因此可以用表中的数据。

最后的一步,是写出适当的能量衡算方程,解方程,求未知量。对于这种敞开体系来说,

$$Q = W_s = \Delta H + \Delta E_k + \Delta E_p$$

已知 $W_s = 0$,因为没有运动部件, $\Delta E_p = 0$,一般认为高度方面没有大的变化。

$$Q = \Delta H + \Delta E_k$$

计算 ΔH ,由式(8-4-14a)

$$\begin{aligned}\Delta H &= \sum_{\text{输出}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{输入}} n_i \hat{H}_i \\ &= \frac{295 \text{ kg}}{\text{min}} \left| \frac{2793 \text{ kJ}}{\text{kg}} \right| - \frac{120 \text{ kg}}{\text{min}} \left| \frac{125.7 \text{ kJ}}{\text{kg}} \right| - \frac{175 \text{ kg}}{\text{min}} \left| \frac{271.9 \text{ kJ}}{\text{kg}} \right| \\ &= 7.61 \times 10^5 \text{ kJ/min}\end{aligned}$$

计算 ΔE_k ,由水蒸气表,17bar饱和蒸汽的比容为0.1166m³/kg,内径6cm的管子截面积为

$$\begin{aligned}A &= \pi R^2 = \frac{3.1416 \times (3.00)^2 \text{ cm}^2}{1} \left| \frac{1 \text{ m}^2}{10^4 \text{ cm}^2} \right| \\ &= 2.83 \times 10^{-3} \text{ m}^2\end{aligned}$$

蒸汽速度为

$$\begin{aligned}\dot{v}(\text{m/s}) &= V(\text{m}^3/\text{s})/A(\text{m}^2) \\ &= \frac{295\text{kg}}{\text{min}} \left| \frac{1\text{min}}{60\text{s}} \right| \frac{0.1166\text{m}^3}{\text{kg}} \frac{1}{2.83 \times 10^{-3}\text{m}^2} \\ &\approx 202\text{m/s}\end{aligned}$$

由于进水的动能假定可以忽略，则

$$\begin{aligned}\Delta E_k &\approx (E_k)_{\text{蒸气}} = mv^2/2g_c \\ \Delta E_k &= \frac{295\text{kg/min}}{2} \left| \frac{(202)^2\text{m}^2}{\text{s}^2} \right| \frac{\text{J}\cdot\text{s}^2}{1\text{kg}\cdot\text{m}} \left| \frac{1\text{kJ}}{10^3\text{J}} \right| = 6.02 \times 10^3 \\ &\quad \text{kJ/min}\end{aligned}$$

最后得

$$\begin{aligned}Q &= \Delta H + \Delta E_k \\ &= [(7.61 \times 10^6) + (6.02 \times 10^3)]\text{kJ/min} \\ &\approx 7.67 \times 10^6\text{kJ/min}\end{aligned}$$

可见动能的变化只占很小一部分，约为过程所需总热量的0.8%。这是一个典型的结果，对于带有相变、化学反应或较大温度变化的过程，动能和位能的变化相对于焓变来说，常常是可以忽略的（至少在第一次近似计算时可以这样）。

当过程流股中有多个组分，计算 ΔH 时应分别确定每个组分的比焓，并代入能量衡算式中。对于分子结构相似的气体混合物或液体混合物（例如直链烃混合物），可以认为混合物中各组分的 \hat{H} 与同温同压下纯物质的 \hat{H} 相等。气体或固体溶于液体而成的溶液的焓，结构不相似液体混合物的焓的计算方法在第九章中介绍。

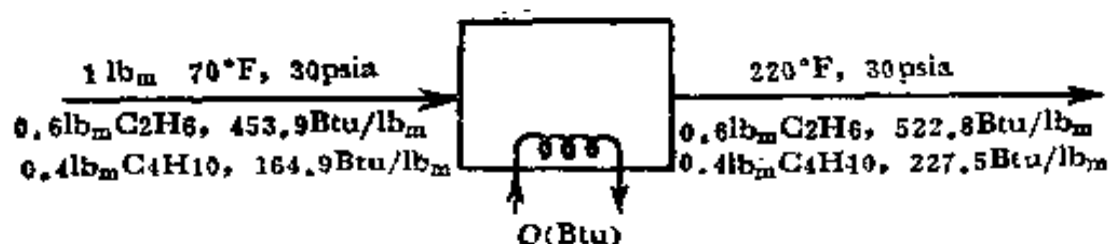
例8-6-2 双组分过程的能量衡算

含60%（质）乙烷和40%（质）丁烷的气体流股，于压力30 psi由70°F加热到220°F，计算每磅混合物需要加入的热量，忽略位能和动能的变化，并可采用焓值表中的 C_2H_6 和 C_4H_{10} 。

的数据。

解 基准: 1lb_m 混合物

丁烷在 70°F 、 30psia 和 220°F 、 30psia 的焓由化学工程师手册第3-160页查得, 上述条件下乙烷的数据查同一手册的第3-169页。查得的数据标于下图中。



由于只有一个输入物料和一个输出物料, 不必作物料衡算, 可直接进行能量衡算。

$$Q + W_s = \Delta H + \Delta E_k + \Delta E_p$$

已知 $W_s = 0$ (因为没有运动部件); $\Delta E_k = 0$, $\Delta E_p = 0$ (假设)

$$Q = \Delta H$$

因过程物料均为气体, 各个物料的焓等于单个组分焓的总和, 即

$$\begin{aligned} Q = \Delta H &= \sum_{\text{输出组分}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{输入组分}} n_i \hat{H}_i \\ &= \frac{0.6 \text{ lb C}_2\text{H}_6}{1 \text{ lb}} \left| \frac{522.8 \text{ Btu}}{1 \text{ lb}} \right| + \frac{0.4 \text{ lb C}_4\text{H}_{10}}{1 \text{ lb}} \left| \frac{227.5 \text{ Btu}}{1 \text{ lb}} \right| \\ &\quad - (0.6)(453.9) - (0.4)(164.9) = 66.4 \text{ Btu} \end{aligned}$$

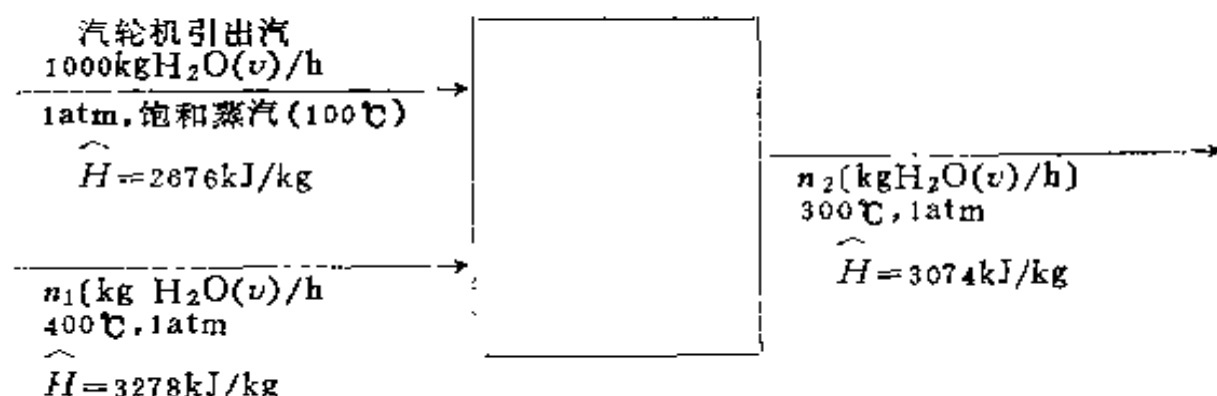
前面这两个例子, 在进行能量衡算前, 已经有了完整的物料衡算。在另一类问题中, 在作物料衡算以后, 仍有一个物料

量或流率是未知的，就必须同时进行物料衡算和能量衡算。

例8-6-3 同时进行物料和能量衡算

1 atm饱和蒸汽由汽轮机引出，流率为1000 kg/h。某换热器需要 300℃、1 atm 的过热蒸汽，这种蒸汽可由另一种 400℃、1 atm的过热蒸汽与汽轮机引出蒸汽混合而得。混合装置为绝热操作。计算300℃蒸汽的产量和所需的400℃蒸汽的体积流率。

解 两股进料和一股出料的比焓由水蒸气表查得，示于下面流程图中。



此过程中有两个未知量，即 n_1 和 n_2 ，但只能做一个物料衡算（为什么？）因此一定要同时解物料衡算和能量衡算，以确定两个流率。

$$\text{水的质量衡算: } 1000 + n_1 = n_2 \text{ (kg/h)} \quad (1)$$

$$\text{能量衡算: } Q + W_s = \Delta H + \Delta E_k + \Delta E_p$$

已知 $Q = 0$ （过程是绝热的）， $W_s = 0$ （没有运动部件）；

$$\Delta E_k = 0, \Delta E_p = 0 \text{ (假设)}$$

$$\Delta H = \sum_{\text{输出}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{输入}} n_i \hat{H}_i = 0$$

$$\frac{1000 \text{ kg}}{\text{h}} \frac{2676 \text{ kJ}}{\text{kg}} + (n_1)(3278) = (n_2)(3074) \quad (2)$$

联解(1)(2)而得

$$n_1 = 1951 \text{ kg/h}, n_2 = 2951 \text{ kg/h (产物流率)}$$

由过热水蒸气表, 400°C 、 $1 \text{ atm} (\approx 1 \text{ bar})$ 蒸汽的比容为 $3.11 \text{ m}^3/\text{kg}$ 。因此这个流股的体积流率为

$$\frac{1951 \text{ kg}}{\text{h}} \cdot \frac{3.11 \text{ m}^3}{\text{kg}} = 6070 \text{ m}^3/\text{h}$$

如果没有比容数据, 最后这个结果可由理想气体定律近似算出。

8-7 机械能衡算

在诸如反应器、蒸馏塔、蒸发器、换热器等化学过程设备中, 轴功、动能和位能的变化, 较之传热量、内能和焓的变化, 是近乎可以忽略的。因此作这些设备的能量衡算时, 可将前面诸项消去, 得到一个简单的式子 $Q = \Delta U$ (封闭体系) 或 $Q = \Delta H$ (敞开体系)。

但在另一类重要的操作中, 情形刚好相反, 即传热量、内能的变化与动能变化、位能变化、轴功相比, 却是次要的了。这些操作大多是流体流入、流出罐、槽、油井、过程装置、输送装置、废料排放设备, 或在它们之间流动。

本节讨论连续过程的能量衡算, 并限于只操作一个不可压缩流体; 如果操作过程含有气体, 那末就要再次用到我们在前面用到过的完整的能量衡算式。

设有一敞开体系, 有一个输入流股和一个输出流股, 质量流率为 m , 假定过程流体为液体, 因而 $\hat{V}_{\text{进}} = \hat{V}_{\text{出}} = \hat{V}$ 。如 \hat{V} 以 $1/\rho$ 替代, ρ 为液体密度, 则敞开体系的能量衡算式 (8-4-2) 可写成

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta v^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} \Delta z + (\Delta U - Q/m) = W_s/m \quad (8-7-1)$$

轴功 W_s 是过程管线中涡轮机或泵对流体所做的功。

在许多情况中只有少量的热量输给环境或由环境输出，从进口到出口的温度只有极小的变化，而且没有相变或化学反应。即使在这些情况下，也常会由于流体在体系内运动，而使一定量的动能或位能转变为热能，因而 $(\Delta U - Q/m)$ 这个量总为正值，称之为摩擦损失，以符号 F 表示，则式(8-7-1)可写成

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta v^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} \Delta z + F = \frac{W_s}{m} \quad (8-7-2)$$

式(8-7-2)称为机械能量式。这个式子适用于不可压缩流体流经敞开的过程体系，在这种条件下，除了摩擦以外，其它因素引起的热损失和内能变化，均予以忽略。

估算流体流经直管、锐孔、喷咀、弯头等摩擦损失的方法可查阅化学工程师手册的第5部分，本书对此不加讨论。本书只讨论给定或忽略摩擦损失的过程。

对于没有摩擦($F \approx 0$)，因而也就没有轴功($W_s = 0$)的过程，可得简化的机械能量衡算式：

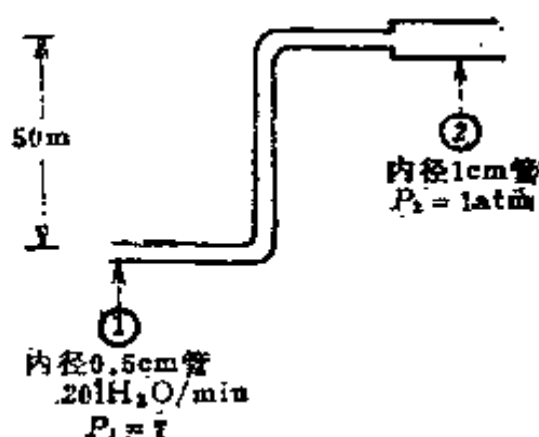
$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta v^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} \Delta z = 0 \quad (8-7-3)$$

式(8-7-3)称为伯努利方程。

例8-7-1 伯努利方程

水流经如下图所示的管道，流率为20 l/min。如摩擦损失可略去，计算点1处所需的压力。

解 伯努利方程(8-7-3)中所有各项，除了待求的变量 ΔP 外均已知。 Δv^2 应由已知的流率和进、出口管道的直径算



出。

速度

$$v(\text{m/s})$$

$$= V(\text{m}^3/\text{s})/A(\text{m}^2)$$

点①和点②处的体积流率必然是相等的。(为什么?)

$$v_1 = \frac{20 \frac{\text{l}}{\text{min}} \left[\frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ l}} \right]}{\pi (0.25)^2 \text{ cm}^2} \cdot \frac{10^4 \text{ cm}^2}{\text{m}^2} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 17.0 \text{ m/s}$$

$$v_2 = \frac{20 \frac{\text{l}}{\text{min}} \left[\frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ l}} \right]}{\pi (0.5)^2 \text{ cm}^2} \cdot \frac{10^4 \text{ cm}^2}{\text{m}^2} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 4.24 \text{ m/s}$$

$$\Delta v^2 = (v_2^2 - v_1^2) = (4.24^2 - 17.0^2) \text{ m}^2/\text{s}^2 \\ = -271.0 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

伯努利方程式(8-7-3)

$$\frac{\Delta P(\text{N/m}^2)}{\rho(\text{kg/m}^3)} + \frac{\Delta v^2(\text{m}^2/\text{s}^2)}{2 \cdot g_c(\text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2 \cdot \text{J})} + \frac{g(\text{m/s}^2) \Delta z(\text{m})}{g_c(\text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2 \cdot \text{J})} = 0$$

已知 $\Delta P = P_2 - P_1$; $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$; $\Delta v^2 = -271.0 \text{ m}^2/\text{s}^2$; $g_c = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}/(\text{s}^2 \cdot \text{J})$; $g = 9.81 \text{ m/s}^2$; $\Delta z = z_2 - z_1 = 50 \text{ m}$

$$\frac{P_2 - P_1}{1000} - 135.5 + 490 = 0 (\text{J/kg})$$

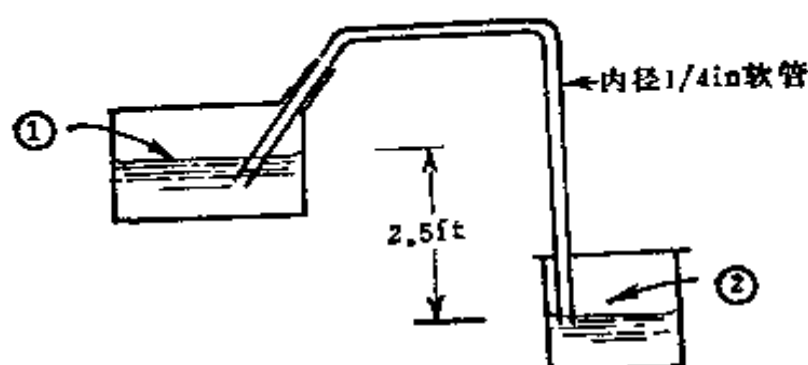
$$P_2 = 1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$P_1 = 4.56 \times 10^5 \text{ N/m}^2 = 4.56 \times 10^5 \text{ Pa} = 4.56 \text{ bar}$$

可应用机械能量衡算式的常见的一类问题是液体从容器排出或虹吸。正确选择点1和点2的位置会使这类问题大为简化。将排液槽液面上的一点作为点1,液体出口处取作点2是比较合适的。如果排液槽排液比较慢,点1处的动能可以忽略。下面例8-7-2说明这类问题的计算方法。

例8-7-2 虹吸

汽油($\rho = 50 \text{ lb}_m/\text{ft}^3$)由贮槽虹吸



管道内的摩擦损失为 $F = 0.8 \text{ ft} \cdot \text{lb}_f/\text{lb}_m$ 。如忽略此过程汽油贮槽液面的变化, 计算虹吸 5 gal 汽油要多长时间。假设点1 (汽油贮槽的液面处) 和点2 (在紧靠管道的出口处) 均为 1 atm。

油贮槽的液面处) 和点 2 (在紧靠管道的出口处) 均为 1 atm。

解 点1: $P_1 = 1 \text{ atm}$, $v_1 \approx 0$, ft/s , $z_1 = 2.5 \text{ ft}$

点2: $P_2 = 1 \text{ atm}$, $v_2 = ?$, $z_2 = 0 \text{ ft}$

机械能量衡算(式8-7-2)

$$(\Delta P/\rho) + (\Delta v^2/2g_c) + [(g/g_c)(\Delta z)] + F = W_s/m$$

已知 $\Delta P = 0$, $\Delta v^2 = v_2^2 (\text{ft}^2/\text{s}^2)$;

$g_c = 32.174 \text{ lb}_m \cdot \text{ft}/(\text{lb}_f \cdot \text{s}^2)$; $g/g_c = 1 \text{ lb}_f/\text{lb}_m$;

$\Delta z = -2.5 \text{ ft}$; $F = 0.8 \text{ ft} \cdot \text{lb}_f/\text{lb}_m$; $W_s = 0$

$$\frac{v_2^2}{(2)(32.174)} - 2.5 + 0.8 = 0 (\text{ft} \cdot \text{lb}_f/\text{lb}_m)$$

$$v_2 = 10.5 \text{ ft/s}$$

管道中液体的体积流率为

$$V(\text{ft}^3/\text{s}) = v_2 (\text{ft/s}) \cdot A(\text{ft}^2)$$

$$= \frac{10.5 \text{ ft}}{\text{s}} \left| \pi (0.125)^2 \text{ in}^2 \right| \frac{1 \text{ ft}^2}{144 \text{ in}^2} = 3.58 \times 10^{-3} \text{ ft}^3/\text{s}$$

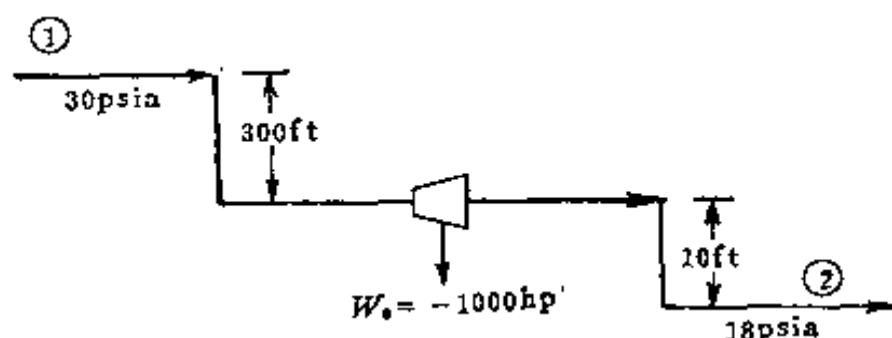
$$t(\text{s}) = \frac{\text{排出的体积}(\text{ft}^3)}{\text{体积流率}(\text{ft}^3/\text{s})}$$

$$= \frac{(5 \text{ gal})(0.1337 \text{ ft}^3/\text{gal})}{3.58 \times 10^{-3} \text{ ft}^3/\text{s}} = \frac{187 \text{ s}}{60 \text{ s/min}} \\ = 3.11 \text{ min}$$

最后一个例子是说明利用涡轮和发电机使落水的位能转变为电能，水推动涡轮转动所作的功必定包括在能量衡算式的轴功项中。（其符号为负。）

例8-7-3 水力发电

水从高位水库沿管道流向低位处的涡轮，再经类似的管道流出透平。高于透平300 ft点处的压力为30psi，低于透平10 ft处的压力为18psi。如透平的输出功率为1000hp，水流率应为多大？



解 由于没有给出摩擦损失，因此设 $F = 0$ ，应该承认这样做会对计算带来误差。因为点1和点2处管道直径相等，水又可看作是不可压缩的，故 $\Delta v^2 = 0$ ，式(8-7-2)变为

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{g}{g_c} \Delta z = \frac{W_s}{m} \\ m = W_s / \left(\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{g}{g_c} \Delta z \right)$$

已知

$$W_s = \frac{-1000 \text{ hp} \cdot 550 \text{ ft} \cdot \text{lb}_f/\text{s}}{\text{hp}}$$

$$= -5.50 \times 10^6 \text{ ft} \cdot \text{lb}_f / \text{s}$$

$$\Delta P = \frac{(18-30) \text{ lb}_f}{\text{in}^2} \left| \frac{144 \text{ in}^2}{\text{ft}^2} \right| = -1728 \text{ lb}_f / \text{ft}^2$$

$$\rho = 62.4 \text{ lb}_m / \text{ft}^3; \quad g/g_c = 1 \text{ lb}_f / \text{lb}_m, \quad \Delta z = -310 \text{ ft}$$

所以 $m = 1629 \text{ lb}_m / \text{s}$

思考题

1. 什么条件下可应用机械能量衡算式, 即式(8-7-2)。式中的摩擦损失项 F 的物理意义是什么?
2. 伯努利方程即式(8-7-3)在什么条件下可应用?

参考文献: 热力学数据的来源

下列参考文献中既有热力学数据又列出数据来源。这些参考文献中所找不到的数据, 可查阅公开文献, 其中包括许多期刊杂志; 开始作文献调查时可查阅 *Chemical Abstracts* (化学文摘), 如果仍然查不到, 就要用第九章所介绍的方法来估算所需的性质数据, 或由实验测定。

(1) *Chemical Engineers' Handbook*, 5th Edition, R.H. Perry and C.H. Chilton, Eds., McGraw-Hill, New York, 1973.

(2) *Handbook of Chemistry and Physics*, 54th Edition, Chemical Rubber Company, 1973.

(3) Haywood, R.W., *Thermodynamic Tables in SI(Metric) Units*, Cambridge University Press, 1968.

(4) National Bureau of Standards, *Annotated Accession List of Data Compilations*, NBS Technical

Note 554, 1970.

(5) National Bureau of Standards, *Description of the Magnetic Tape Version of the Bulletin of Thermodynamics and Thermochemistry*, NBS Technical Note 760, 1973.

(6) National Bureau of Standards, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, NBS Circular 500, 1952, currently being issued in revised form in six or seven parts as NBS Technical Note 270.

(7) Reid, R.C., J.M. Prausnitz, and T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd Edition, MacGraw-Hill, New York, 1977.

(8) Ross, Lawrence W., "Data Sources for Calculations; Free Energy and Heat of Reaction," *Chemical Engineering*, October 10, 1966 (list of sources).

(9) Yaws, Garl L., K. Y. Ki, and C. H. Kuo, "Physical and Thermodynamic Properties," series of articles appearing in issues of *Chemical Engineering* beginning June 10, 1974.

(中文的出版物有《化学工程手册》第一篇,由《化学工程手册》编辑委员会编(1982)。)

习 题

1. 计算100W灯泡点燃4小时所产生的能量(卡)。
2. 某汽油发动机的效率为25%,即燃烧燃料产生的热量

有25%转变为有用功。如发动机每小时烧掉3加仑汽油，汽油的热值为120000Btu/gal，问该机有多大马力？

3. 在内径4cm的管内，以流率5l/min输送CCl₄，问输送的功能(J/s)应多大？

4. 测得60°F水在内径1in管内的流率为3gal/min，问输水的动能(ft·lb_f/s)应多大？

5. 假设将1加仑水，倒向卧室窗下一只嚎叫的猫身上，问

(a) 水的位能损失多少？(见例8-2-2)

(b) 水冲到猫身前的顷刻，速度有多大？

(c) 判别这样的说法对不对：能量一定是守恒的，因此水在冲着猫之前的动能必然等于水冲着猫以后的动能。

6. 用泵将水从冷却塔水池输送到高出水池20m 架子上的冷凝器。如水的流率为10 l/min，问水的位能变化是多少(J/min)？

7. 甲烷于30℃、10bar进入内径3cm的管子，平均流速为5m/s，流出点位于进口以下200m处，条件为30℃、9bar。如甲烷可视作理想气体，计算气体的 ΔE_k 和 ΔE_p （单位为J/s即瓦），符号 Δ 表示（终值－初值）。

8. 有一小型水力发电站，落水高度为75 m，落水的流率为10⁶m³/h，如用户每周共耗用750kW·h 电，计算理论上落水的最大功率，是否能满足用户的需要。

9. 写出并简化下列各过程封闭体系的能量衡算式，标明各个不为零的热和功是正值还是负值。今以分题(a)的解为例来说明。

(a) 封闭的烧瓶内的某物料由25℃加热到80℃。

解 $Q + W = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p$,

因 $W = 0$ （没有运动的部件或电流产生）， $\Delta E_k = 0$ （体系是静

止的), $\Delta E_p = 0$ (没有高度变化)

$$Q = \Delta U$$

$Q > 0$ (热量加到体系中)

(b) 分题(a)中的烧瓶停止加热, 并回冷至25℃。

(c) 在封闭绝热的(完全隔绝的)反应器中进行化学反应。体系为反应器内的物料。

(d) 重复分题(c), 只是假定反应器是等温而非绝热, 且该反应器是在绝热条件下进行的, 反应器温度是上升的。

10. 一垂直的气缸装有可移动的活塞, 气缸加热时其中的气体膨胀, 推动活塞至新的平衡位置, 写出该过程的能量衡算式, 取气缸中的气体作为体系, 忽略 ΔE_p 。(见例8-3-1)

11. 200卡热量加到封闭体系, 且对体系作3.622 l·atm的功。如果忽略动能和位能的变化, 计算该过程的 ΔU (J)。(用本书附录B-1的气体常数表确定升·大气压对焦耳的换算因子。)

12. 带有可动活塞的气缸中, 装有30℃、5 atm的气体3 l, 随着活塞逐渐压入气缸, 气体压缩至8 atm。

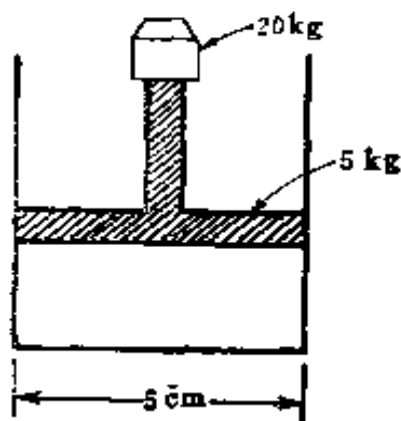
(a) 将气缸中的气体看作体系, 忽略 ΔE_p , 写出简化能量衡算式。

(b) 如果过程在等温下进行, 对气体所作的压缩功为7.05 l·atm。如为理想气体, 则 \hat{U} 只是 T 的函数, 问与环境交换多少热量(焦耳)? (判别一下气体是得到热量还是失去热量。)

(c) 假如过程是绝热的, 当 T 增加时 \hat{U} 增大, 问体系最终温度是大于30℃、等于30℃或小于30℃? (简述理由)。

13. 装有活塞的气缸, 内径为5 cm, 内有1.4 g氮。活塞的质量为5 kg, 另外还有20 kg质量加在活塞上。气体温度为30℃, 活塞外侧的压力为1 atm。

(a) 设气缸中气体绝对压力为 2.26×10^5 Pa。如气体可视



为理想气体，计算气体所占的体积。

(b) 如果重物突然移走，活塞上升到一个新的平衡位置。并假设过程分两步进行：第一步是快速阶段，与环境换热极少，接着是缓慢阶段，气体回升到 30°C 。如将气体作为体系，写出第一阶段、第二阶段和总过程的能量衡算式。所有的式子中均忽略 ΔE_p 和

ΔE_k 。如果 U 正比于 T 变化，问第一阶段中的气体温度是增高还是降低？（简要地说明答案。）

(c) 气体所作的功等于阻力（活塞的重量加上大气压力）乘上活塞移动的距离。将这个功算出来，并以此来确定在本过程中，是向环境放热还是吸热？

14. 一颗 2g 的枪弹从水平枪口以 335m/s 的速度射进一静止不动的木块中。木块和射入的枪弹很快发热，并慢慢冷却到原先的温度。把枪弹和木块一起作为体系。

(a) 写出从枪弹击中到枪弹停止这段时间内的能量衡算式，并以此证明 $\Delta \hat{U} = 112\text{J}$ 。假定在这一瞬间散向环境的热量可以忽略。

(b) 写出从击中到体系达到最终的（即原先的）温度期间的能量衡算式。为简化起见，假定击中前枪弹与木块的温度相等。枪弹原先具有的最大的动能是多少？

15. 1atm 下液体甲基异丙基酮 (MIPK— $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$) 的比内能值如下*

* 所列的 \hat{U} 值并非绝对的内能，这是无法知道的，列出的这些数据是表示从参考态（此处为 25°C 、 1atm ）转变到所列状态时 \hat{U} 的变化，这个问题已在 8-5 节中讨论过。

$$T = 25^{\circ}\text{C}; \hat{U} = 0 \text{ kJ/hmol}$$

$$T = 50^{\circ}\text{C}; \hat{U} = 4720 \text{ kJ/hmol}$$

$$T = 75^{\circ}\text{C}; \hat{U} = 9440 \text{ kJ/kmol}$$

(a) 计算液体MIPK于1atm从50°C加热到75°C的 $\Delta \hat{U}$ (kJ/kmol)。

(b) 计算液体MIPK于1atm从75°C冷却到25°C的 $\Delta \hat{U}$ (Btu/lb-mol)。

(c) 计算172g/min液体MIPK于1atm从75°C冷却到25°C这样的连续过程的 ΔU (kJ/s)。(见式8-4-6)

16. 下面是三种压力下, 200°C水蒸气的比内能

$$P = 1 \text{ kbar}, \hat{U} = 795 \text{ J/g}$$

$$P = 2 \text{ kbar}, \hat{U} = 760 \text{ J/g}$$

$$P = 4 \text{ kbar}, \hat{U} = 717 \text{ J/g}$$

(a) 计算200°C时将蒸汽从2kbar等温压缩到4kbar的 $\Delta \hat{U}$ (J/g)。

(b) 计算10kg $\text{H}_2\text{O}(v)$ /min在200°C由4kbar等温膨胀到1kbar这样的连续过程的 ΔU (J/s)。

(c) 根据已有数据, 在所列条件下水蒸气是否可作为理想气体? 说明之。

17. 氧蒸气密度在100K、2.542bar时为0.3261 mol/l, 此条件下的比焓为2755 J/mol。计算在此状况下O (g)的 \hat{U} 。(见例8-4-1)

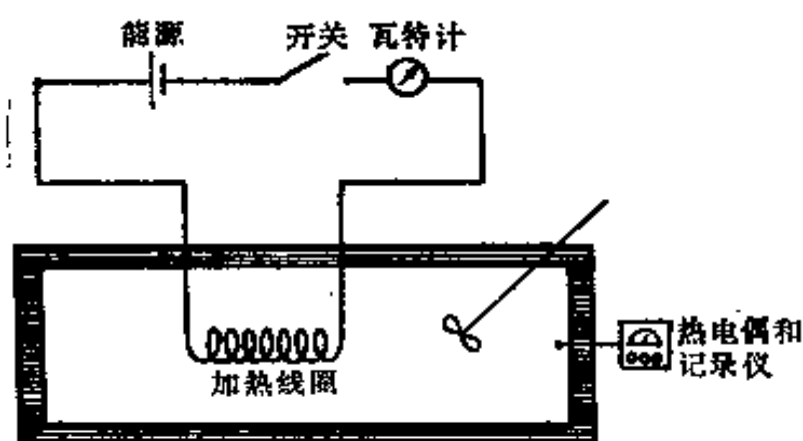
18. 假定液体水在32°F、1 atm时的 \hat{U} 为零, 100°F、1 atm时为68 Btu/lb_m。

(a) 如果 \hat{U} 与压力无关, 液体水在32°F、1 atm和100°F、200 atm时的比焓是多少? 见例(8-4-1)。

(b) 假如将20lb_m液体水由32°F、1 atm加热到100°F，并置于200atm压力之下。计算此过程的 ΔU (Btu)和 ΔH (Btu)。

19. 对于理想气体来说， \hat{U} 和 \hat{H} 的关系是 $\hat{H} = \hat{U} + RT$ ，式中的 R 是气体常数。如果把理想气体的温度升高50℃，引起总内能变化为 $\Delta\hat{U} = 3500 \text{ cal/mol}$ ，试用这个关系式求出 ΔH 。

20. 气体相对于25℃、1 atm参考态(通常认为在此条件下的 \hat{U} 为零)的比内能，用下图所示的设备测定：



气体置于25℃、1 atm、容积为2.1l的密闭隔热的容器中，电气开关可以交替地开或关，以便使容器中的电热线圈间断地通电。气体的温度由校正过的热电偶来检测

测，电路闭合时温度就上升，电路断开时温度保持恒定。电路闭合时瓦特计的读数为1.4W，有90%的功率以热量的形式传递给气体。热电偶校正曲线为通过($T = 0^\circ\text{C}$ 、 $E = -0.249 \text{ mV}$)点和($T = 100^\circ\text{C}$ 、 $E = 5.27 \text{ mV}$)点的直线。

下面是记录的数据，其中 t 表示电路闭合期间的累积时间。

时 间	$t(\text{s})$	0	30	60	90
热电偶读数	$E(\text{mV})$	1.13	2.23	3.34	4.44

(a) 有哪一项能说明可以将容器看作是绝热的？(注意，简单地说明容器是隔热的并不保证就是绝热的。)

(b) 写出容器中气体的能量衡算式,并用此计算每个高于 25°C 的 \hat{U} (J/mol)。忽略搅拌器对气体所作的功。

(c) 搅拌器的用处是什么?

(d) 如果 0.14W 的功率没有加热气体,会发生什么情况?

21. 将下列各种情况的敞开体系能量衡算式(式8-4-15)加以简化。将不为零的热量项和轴功项的正负号标清。今先解分题(a)作为举例。

(a) 水蒸气进入转动的涡轮并带动与发电机相联的轴旋转。蒸汽的进口孔和出口孔位于同一高度。有些能量以热的形式散失到环境。

解 $Q + W_s = \Delta H + \Delta E_k + \Delta E_p$

已知 $\Delta E_p = 0$ (没有高度的变化)

$$\Delta H + \Delta E_k = Q + W_s$$

Q 是负的, W_s 是负的

(b) 某连续过程的蒸气从 25°C 加热到 300°C 。进出口流体的平均流速相等,这些点的标高不变。

(c) 连续反应器中进行化学反应,反应器中没有运动部件,动能和位能的变化可以忽略。

22. 写出并简化下列各敞开体系的能量衡算式。

(a) 水经水坝的闸门降落至透平的转子,转子带动与发电机相联的轴。水坝两侧的流速可以忽略,体系进、出口间水的压力和温度变化不大。(见例8-4-2)

(b) 原油用泵输送通过一条跨地区的管线。管子进口比出口高 200m ,管子是等直径的,泵置于管线的中点。管线中摩擦所生的热通过管壁散失。

23. 今要将进燃烧炉前的空气由 25°C 预热到 150°C , 空气流量为每小时 100 千克摩尔。在此过程中空气的比焓变化为

870cal/mol。如忽略位能和动能的变化，计算所需的热量(kW)。

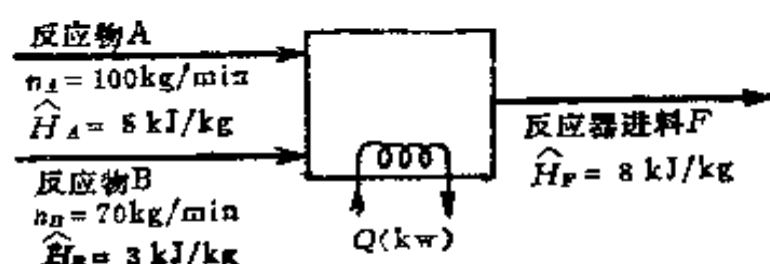
24. 260℃、7bar(绝对压力)的水蒸气经过阀门后膨胀到200℃、4bar。忽略向环境散失的热量，蒸气进入速度也忽略。260℃、7bar蒸气的比焓为2974kJ/kg，200℃、4bar的蒸气比焓为2860kJ/kg。

(a)应用敞开体系能量衡算式计算出口蒸气的速度。

(b)如果蒸气具有理想气体的性质，采用已知的比焓值计算进口和出口条件下蒸气的 \hat{U} 。

(c)应用敞开体系能量衡算式，若蒸汽在3l容器中，当初压为7bar，由260℃冷却到200℃时，计算蒸汽所失去的热量。假设 \hat{U} 与压力无关。

25. 反应器进料混合器和预热器的流程图如下所示。



(a)用式(8-4-14a)计算此过程的 ΔH 。

(b)在什么情况下，(a)算出的数值等于加热速率 Q ？

26. 心脏输送血液的平均流率为5l/min。静脉(吸入)表压为0mmHg，动脉(排出)表压为100mmHg。供给心脏的能量为心肌吸收氧后所释放的热量。吸氧速率是5ml(标态) O_2 /min，每吸收1ml氧放出20.2kJ热量。吸收的能量中有一部分转变成流动功(就是输送血液通过循环系统所作的功)，其余部分以热量形式传递给心脏周围的组织而损失掉了。

(a) 简化本体系的(8-4-1)式, 假设(连同其它一些条件)从进口到出口内能没有变化。

(b) 输入至心脏的热量($Q_{\text{进}}$)中转换成流动功的百分数有多大? (回答时可以把心脏看成象一台泵那样, 有一个效率。)

27. 下面是四对温度、压力条件下, 水蒸气相对于 32°F 、 1atm 液体水的比焓。

$$T = 400^\circ\text{F}, P = 1\text{atm}; \hat{H} = 1239\text{Btu/lb}$$

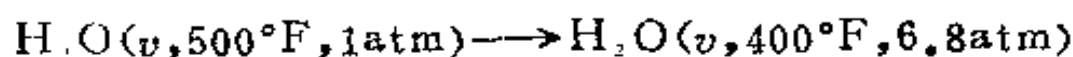
$$T = 400^\circ\text{F}, P = 6.8\text{atm}; \hat{H} = 1228\text{Btu/lb}_m$$

$$T = 500^\circ\text{F}, P = 1\text{atm}; \hat{H} = 1285\text{Btu/lb}$$

$$T = 500^\circ\text{F}, P = 6.8\text{atm}; \hat{H} = 1279\text{Btu/lb}_m$$

(a) 是否能从表中知道 32°F 、 1atm $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的 \hat{H} 是多大? (见例8-5-1)。

(b) 计算下面这个反应的 $\Delta\hat{H}$



(c) 如果选 400°F 、 1atm 的水蒸气作为参考态, 试确定 500°F 、 6.8atm 时 $\text{H}_2\text{O}(v)$ 的 \hat{H} 和 32°F 、 1atm 时 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的 \hat{H} 。

28. 下面是饱和溴热力学数值表中的两组数据:

温度(k)	压力(bar)	$\hat{V}(\text{cm}^3/\text{g})$		$\hat{H}(\text{J/g})$	
		液	气	液	气
560	79.41	0.5368	2.506	-7.1	92.5
580	98.90	0.6250	1.666	18.8	82.5

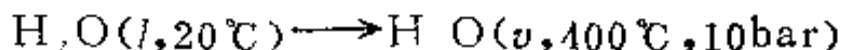
(a) 计算饱和溴蒸气从 560K 变到 580K 的 $\Delta\hat{H}$ 和 $\Delta\hat{U}$ (见例8-5-1。)

(b) 计算在 580K 蒸发 20g 溴的 $\Delta H(\text{J})$ 。

(c) 判定一下在定出表中的焓时所用的参考态(包括聚集态、温度和压力)。

(d) 如果参考条件换成560 K的饱和液体溴, 则580 K时饱和溴蒸气的比焓是多少?

29. 用水蒸气表计算50 kg水在下列过程中的 ΔH (kJ) 和 ΔU (kJ)。



30. 1 atm和三种温度下氮的比焓如下表所示:

$$0^\circ\text{C}: \hat{H} = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$100^\circ\text{C}: \hat{H} = 2.914 \text{ kJ/mol}$$

$$200^\circ\text{C}: \hat{H} = 5.845 \text{ kJ/mol}$$

假设在本题条件下氮可看作理想气体, 因此 \hat{U} 和 \hat{H} 均与压力无关。

(a) 这张表所用的参考态是什么?

(b) 计算将2.8 kg N_2 /min从100°C升到200°C时所需的热量, 忽略动能的变化。

(c) 计算1 atm、100°C 和1 atm、200°C 时 N_2 的 \hat{U} (kJ/mol)。(见第19题)然后计算在密闭容器中将2.8 kg氮从100°C加热到200°C所需的热量。

31. 1 atm时液体正己烷的比焓与温度呈线性变化, 30°C 时为6.16 cal/g, 50°C 时为30.8 cal/g。

(a) 写出 \hat{H} (cal/g) 与 T (°C) 关联的方程, 算出题中焓值所用的参考温度。然后导出1 atm下 $\hat{U}(T)$ (cal/g) 的表达式。

(b) 计算在5分钟内将20 kg正 $\text{C}_6\text{H}_{14}(l)$ 从80°C冷到20°C的平均移热速率。

32. 液体水于10 bar 及其饱和温度下进行等温等压蒸发。用水蒸气表计算此过程的 $\Delta \hat{H}$ (J/kg), 并作此能量衡算, 计算

出口条件下每小时生产 20000m^3 蒸气应该供应的热量。假定进口液体的动能可忽略,蒸气是通过内经 20cm 的管子排出的。

33. 当公司打算要开始生产一种新的液体产品,指定你去收集热力学数据,并决定采用连续流动方法得到 \hat{H} 所 T 之间的关系。你就将电热丝绕在管子上,并用厚绝热层覆盖在电热丝上,用泵将液体输进管子,流率为 $228\text{g}/\text{min}$,用可变电阻器调节加在电阻丝上的功率。每固定一次电阻,记录一次输入功率和管子出口处液体的温度,在整个实验中进口液体的温度保持在 25°C 。

取得的数据如下所示:

$T_{\text{出}}(^{\circ}\text{C})$	加给液体的热量(W)
25.0	0
26.4	17.0
27.8	33.3
29.0	50.9
32.4	94.4

(a) 取 25°C 、 1atm 作为参考态,列出 $\hat{H}(\text{J}/\text{g})$ 对 $T(^{\circ}\text{C})$ 的表格。

(b) 将数据画一条线(用图解法或最小二乘法),确定形式为 $\hat{H} = b(T - 25)$ 的表达式中的系数 b 。

(c) 计算将 $350\text{kg}/\text{min}$ 的液体从 20°C 升高到 40°C 所需的热量。

(d) 加给电热丝的功率并不精确地等于加给液体的热量,为什么?

34. 锅炉中燃烧一种燃料油,每小时放出 $2 \times 10^7 \text{ J}$ 的热量,热量的90%用于将 30°C 的液体水产生15bar(绝压)的饱和蒸汽,问蒸汽的产量(kg/h)多大?

35. 270°F 的饱和蒸汽用来将乙烷从 60°F 加热到 200°F 。乙烷进换热器时为 60°F 、20psi,流率为 $27890 \text{ ft}^3/\text{min}$ 。水蒸气冷凝,以 80°F 的液体离开换热器。20psi、 60°F 时乙烷的比焓为 450 Btu/lb_m , 200°F 时为 513 Btu/lb_m 。

(a) 将乙烷从 60°F 加热到 200°F ,应供给多少热量?

(b) 供给换热器的水蒸气量为多少(lb_m/min)?

36. 40bar、 450°C 的过热水蒸气以流率 250 kg/min 流至绝热涡轮,在涡轮中膨胀到7bar,涡轮的功率为 1500 kW 。蒸气从涡轮流向换热器,在换热器中蒸气等压再热至初始温度。

(a) 对涡轮作能量衡算,并以此确定出口蒸气温度。

(b) 对换热器作能量衡算,并以此确定应加给蒸气的热量(kW)。

(c) 验证总能量衡算对于双设备过程是合适的。

37. 人在比较平静时,由于新陈代谢和排泄废物从身体传出的焓的平均速率,减去由于消化食物和呼吸而传入身体焓的速率,约为 $\Delta H = -300 \text{ kJ/h}$ 。由身体向环境的传热速率为

$$Q = hA(T_s - T_o)$$

式中 A 为身体表面积(成人约为 1.8 m^2), T_s 为皮肤温度(通常为 34.2°C), T_o 为身体周围的温度, h 为传热系数。人体典型的 h 值为

$$h = 8 \text{ kJ/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C} \text{ (衣着完整,微风吹拂)}$$

$$h = 64 \text{ kJ/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C} \text{ (裸体,浸入水中)}$$

(a) 将人体看成是稳态的连续体系,写出经适当简化和取代的能量衡算式。

(b) 计算符合能量衡算式的穿衣的人和浸入水中的裸体人的环境温度(即在此温度人既不感到热也不感到冷)。

(c) 根据前面的讨论,说明为什么有风的日子比同温度下的无风日子更冷。

(d) 当人从事体力活动时,你认为平均的 ΔH 值应增大还是降低?根据前面的讨论,说明为什么在一天中休息时感到很舒适,跑步后就感到热。

38. 有两股液体水绝热混配。第一股水进混配器时为 30°C 、流率 $150\text{g}/\text{min}$,第二股水进混配器时为 85°C 、流率为 $230\text{g}/\text{min}$ 。作此过程的能量衡算,用它来计算出口流股的比焓,并据此(由水蒸气表)计算出口流股的温度(见例8-6-1)。

39. 涡轮机排出 1atm 饱和蒸气 $200\text{kg}/\text{h}$ 。要求将涡轮机的排出气与另一股 1atm 、 250°C 过热蒸汽混合成 1atm 、 200°C 的蒸气。

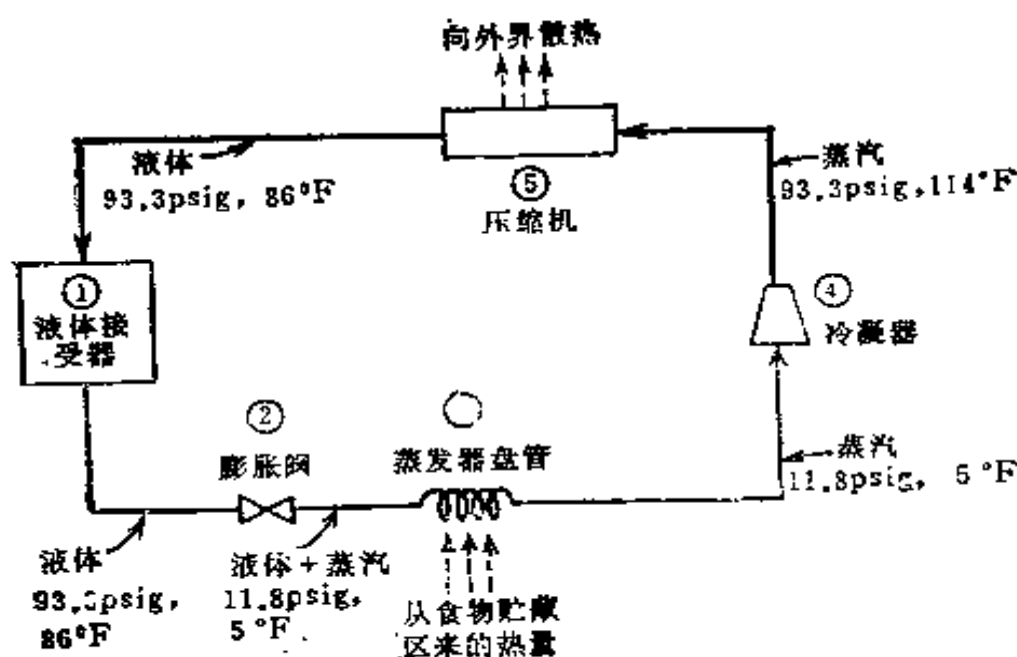
(a) 如果要产生 $300\text{kg}/\text{h}$ 的成品蒸汽,应向混合器加入多少热量?(见例8-6-1)

(b) 如果绝热混合,所产蒸汽的流率多大?

40. 绝热容器用隔板分成两个隔间,每个隔间均有水蒸气。开始时隔间A中有 14.7psi 、 212°F 的水蒸气 1.5lb ,隔间B中有 30psi 、 280°F 的水蒸气。移动隔板,最后重新建立平衡。体系最终的内能为 $1080.0\text{Btu}/\text{lb}_\text{m}$ 。应用水蒸气表计算最初在隔间B中的蒸气质量。(注意:这个封闭体系的流程草图与例8-6-1的相类似。)

41. 10bar 、 250°C 的液体水通过一绝热膨胀阀,立即形成 1.2bar 的液、汽混合物。试确定混合物的温度,作阀的能量衡算(忽略 ΔE_r)以计算混合物中汽相的质量分率。

42. 下面是一张表示冷冻机如何工作的简图。



在液体接受器①中，装有高压高温的液体致冷剂（可能是氨，或象 CCl_4 、 F_2 这类卤族烃）。液体经膨胀阀②，闪蒸到低压，自身冷却至该压力下的沸点，并有部分气化。气液混合物通过蒸发盘管③，由食物贮藏区来的空气在盘管上流通，空气的热量被盘管中气化了了的致冷剂吸收，使得空气冷却。从盘管排出的冷的致冷剂回到压缩机④，又被压缩至高压，在此过程中致冷剂升至高温。热的蒸气至冷凝器⑤，在这里于恒压下被冷却冷凝。蒸气冷凝所放的热量由空气吸收，空气被排到冷冻机外。液化了的致冷剂回到液体接受器①。

假如致冷剂12（标准名称为 CCl_4 、 F_2 ）在此循环中的循环速率为 $40\text{lb}_m/\text{min}$ ，循环中各点的温度、压力示于图中。致冷剂12的热力学数据载于化学工程手册的第3-191页和3-192页，现摘录如下：

$$\text{饱和液体} \begin{cases} T = 5^\circ\text{F}; \hat{H}_{\text{液}} = 9.6\text{Btu/lb}_m, \hat{H}_{\text{汽}} = 77.8\text{Btu/lb}_m \\ T = 86^\circ\text{F}; \hat{H}_{\text{液}} = 27.8\text{Btu/lb}_m, \hat{H}_{\text{汽}} = 85.8\text{Btu/lb}_m \end{cases}$$

过热蒸汽, $T = 114^{\circ}\text{F}$, $P = 93.3\text{psi}$, $\hat{H}_{\text{汽}} = 90\text{Btu/lb}_m$

(a) 如果膨胀阀绝热操作, ΔE 可忽略, 用阀的能量衡算计算在过程的这一段中致冷剂的气化分率。

(b) 计算致冷剂在盘管中气化时吸收热量的速率 (Btu/min)。(这是体系所作的有用功)

(c) 如果冷凝器的热损失为 2500Btu/min , 则压缩机应向体系提供多少马力? (用总能量衡算解此题。)

43. 锅炉中产生的蒸汽通常是“湿”的, 即蒸汽和夹带液滴的饱和混合物。湿蒸汽的品质由蒸汽中的蒸汽分率决定的。

如果 1atm 湿蒸汽的品质为 0.7 。设单个组分的焓是可加的, 用水蒸汽表计算该蒸汽的 $\hat{H}(\text{J/kg})$ 。(提示: 可用 1kg 湿蒸汽作为计算基准, 并参考例 8-6-2。)

44. 200°F 湿蒸汽的比焓为 880Btu/lb_m 。(见题 43)。该蒸汽的品质为多少?

45. 5atm 湿蒸汽的品质为 0.85 , 用汽化方法将液状的湿蒸汽等温“干燥”。蒸汽流率为 $5000\text{m}^3(\text{标态})/\text{h}$ 。

(a) 确定实现该操作的温度, 湿蒸汽和干蒸汽的比焓 (见例 8-6-2。)

(b) 计算汽化过程所需加入的热量 (kJ/h)。

46. 每小时 300升 含 C_3H_8 20% 、 C_4H_{10} 80% 的混合物, 于 0°C 、 1.1atm ; 每小时 200升 的含 C_3H_8 40% 、 C_4H_{10} 60% 的混合物, 于 25°C 、 1.1atm 。将这两股物料混合并加热至 227°C 。计算每小时需要多少千焦耳的热量。(见例 8-6-2) 1.1atm 时丙烷和正丁烷的焓列于下表。

47. 被 80°C 、 1atm 水饱和的空气加热到 220°C 、 1atm 。如干空气的比焓在 80°C 时为 100cal/mol , 220°C 时为 1080cal/

$T(^{\circ}\text{C})$	$(\hat{H})_{\text{C}_3\text{H}_8}$ (J/mol)	$(\hat{H})_{\text{C}_3\text{H}_{10}}$ (J/mol)
0	0	0
25	1772	2394
227	20685	27442

mol, 则每立方米(标态)湿空气需要多少热量? 假定 80°C 、 1atm 水气的焓等于同温度饱和蒸汽的焓。

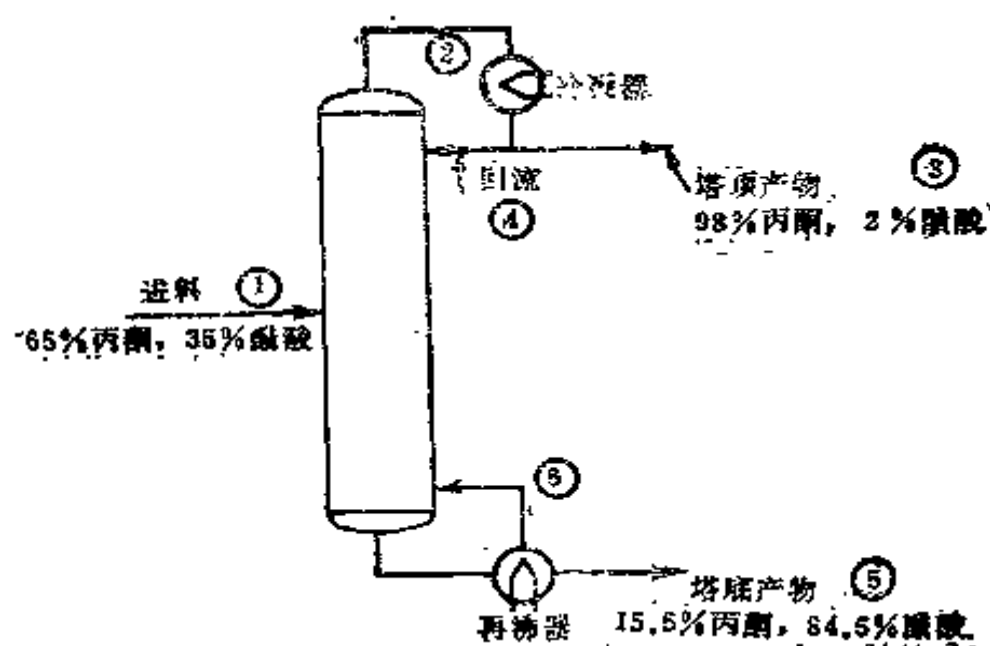
48. 95°F 、相对湿度为97%的空气被冷到 60°F 后加到室内, 流率为 $17000\text{ft}^3/\text{min}$ 。

(a) 计算冷凝水的流率。

(b) 计算所需冷量(Btu/min), 设水汽的焓等于同温度饱和蒸汽的焓, 干空气的焓为

$$\hat{H}(\text{Btu/lb-mol}) \approx 7.00[T(^{\circ}\text{F}) - 32]$$

49. 混合物含65mol%丙酮(Ac), 其余为醋酸(AA), 在 1atm 的连续精馏塔中分离。流程图如下:



塔顶物料是蒸气，经冷凝器后，冷凝液分成两股相同的流股：一股作为塔顶产物，另一股（回流）又回到塔内。塔底物料是液体，在再沸器中部分气化；液体部分作为塔底产物取出；蒸气则回到塔内。

流股的组成数据

进料①：液体，67.5℃；65% Ac, 35% AA

塔顶②：蒸气，63.0℃；98% Ac, 2% AA

馏出物③： }
回流④： } 液体，56.8℃；98% Ac, 2% AA

塔底⑤：液体，98.7℃；15.5% Ac, 84.5% AA

再沸器回流⑥：蒸气，98.7℃；54.4% Ac, 45.6% AA

热 力 学 数 据

丙酮(1atm)			醋酸(1atm)	
$T(^{\circ}\text{C})$	$\hat{H}_l(\text{cal/mol})$	$\hat{H}_v(\text{cal/mol})$	$\hat{H}_l(\text{cal/mol})$	$\hat{H}_v(\text{cal/mol})$
56.8	0	7205	0	5723
63.0	205	7322	194	6807
67.5	354	7403	335	6884
98.7	1385	7946	1312	7420

(a) 以100mol进料作为基准，计算过程所需的净热。(解题时可忽略混合热，不过对于结构不相似的液体，象丙酮和醋酸，这样做会引进一定的误差。)

(b) 用同样的计算基准，计算需加入再沸器的热量和需从冷凝器移走的热量。

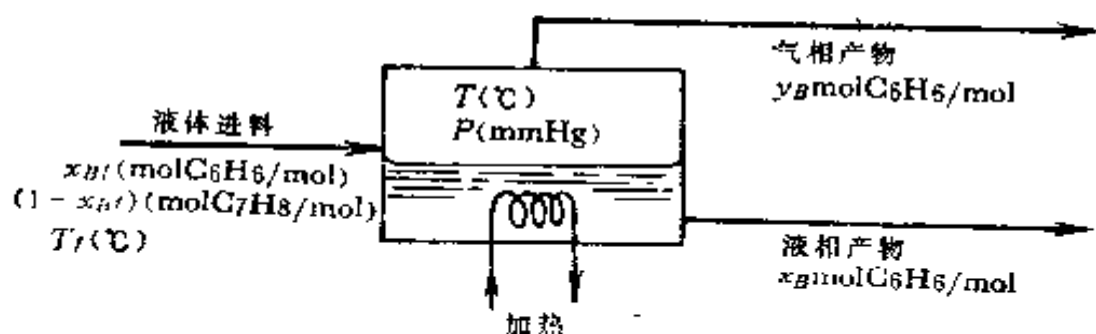
50. 有一连续的0℃的水流股与第二个60℃水流股混合后产生25℃水200kg/h。忽略动能和位能的变化。

(a) 设过程绝热, 计算两进料流股的流率。(见例8-6-3)

(b) 如果混合器的热损失为400kJ/h, 再计算两进料流股的流率。

51. 玻璃杯中8英两65°F饮料加冰搅拌后冷却。相对于32°F液体水, 冰的焓为-150Btu/lb_m, 冰的比容为0.01745ft³/lb。饮料的性质可用液体水的性质。如要将饮料温度变成40°F, 计算需要熔化的冰量, 忽略热损。

*52. 苯和甲苯的液体混合物在连续的单级平衡闪蒸罐中分离。



装置的压可调节至任何值, 加入的热量也同样可以调节, 以使分离时的温度改变。气相产物和液相产物均在器内温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 和器内压力 $P(\text{mmHg})$ 下引出。

数据:

蒸气压 p_B^* 和 p_T^* 由安托因方程和表7-1-1求得。拉乌尔定律用式7-4-1。

苯和甲苯(液体和蒸气)的焓是温度的线性函数, 下面给出每种物质两种温度的焓。

$\text{C}_6\text{H}_6(l)$: ($T = 0^{\circ}\text{C}$, $\hat{H} = 0 \text{ kJ/mol}$), ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $\hat{H} = 10.85 \text{ kJ/mol}$)

*计算机问题。

$\text{C}_6\text{H}_6(\nu): (T = 80^\circ\text{C}, \hat{H} = 41.61\text{kJ/mol}), (T = 120^\circ\text{C}, \hat{H} = 45.79\text{kJ/mol})$

$\text{C}_7\text{H}_8(l): (T = 0^\circ\text{C}, \hat{H} = 0\text{kJ/mol}), (T = 111^\circ\text{C}, \hat{H} = 18.58\text{kJ/mol})$

$\text{C}_7\text{H}_8(v): (T = 111^\circ\text{C}, \hat{H} = 52.05\text{kJ/mol}), (T = 89^\circ\text{C}, \hat{H} = 49.18\text{kJ/mol})$

(a) 编一个子程序, 以温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 和总压 $P(\text{mmHg})$ 为输入参数, 计算液相和气相的平衡组成(摩尔分率)。可采用试差法, 即先假定一个液相摩尔分率, 由安托因方程和拉乌尔定律算出气相中的分压然后相加, 如此迭代, 一直到求得一种组成, 此时分压之和等于已知的总压。程序首先应该确定是 $P < p^*_T(T)$ 还是 $P > p^*_B(T)$, 如果满足这两个条件之一就停机。可以用下面的数据来验证一下你的程序: 90°C 和 652mmHg 时液相含有 39.9% 苯, 气相中含有 62.5% 苯。

提示: 找出将要求的 x_B 值分割成 0.02 摩尔分率的间隔 (x_B 为液相中苯的摩尔分率), 采用线性内插法算出分压之和等于已知总压时的 x_B 值。可以利用这样一个事实, 即在任何温度时, 均有 $p^*_B > p^*_T$ 。

(b) 编一个程序, 以温度和压力为输入参数, 作装置的物料衡算和能量衡算, 求液相产物的摩尔数, 气相产物的摩尔数, 各相的组成, 25°C 时每摩尔进料需要加入的热量。分题 (a) 的程序可作为子程序包括在本程序中。用你的程序计算苯和甲苯的等摩尔混合物在 $T_F = 130^\circ\text{C}$ i) 当 $T = 90^\circ\text{C}$ 、 $P = 652\text{mmHg}$, ii) 当 $T = 89^\circ\text{C}$ 、 $P = 652\text{mmHg}$ 闪蒸时产物的产量和所需加入的热量。

53. 比重为 1.03 的盐水溶液流经一截面变化的渠道, 取渠

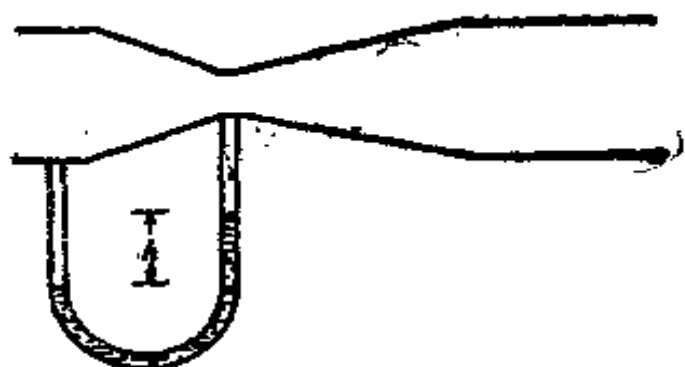
道中两点的的数据如下:

	点 1	点 2
$P_{\text{表}}$	$1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$	$9.97 \times 10^4 \text{ Pa}$
z	4m	10m
v	5m/s	?

(a) 忽略摩擦, 计算点2的速度。(见例8-7-1)

(b) 如点2处的管径为6cm, 则点1的直径是多少?

54. 文丘里仪是测定流体流率的装置, 其作用类似锐孔仪(3-2b节)。仪器的构造是在管道上有一锥形收缩, 从收缩部位的上游和最大收缩处(喉部)两点引出导压管至差压计。压力计读数与管中流率直接有关。



如果点1处截面积正好为点2处截面积的4倍, 今用文丘里仪测定不可压缩流体的流率。

(a) 推导点1和点2处速度 v_1 和 v_2 间的关系。

(b) 列体系点1和点2间的伯努利方程, 并以此证明当忽略摩擦损失时, 有这样的关系:

$$P_1 - P_2 = \frac{15\rho V^2}{2A_1^2 g_c}$$

式中 P_1 和 P_2 为点1和点2处的压力, ρ 和 V 为管中流动流体的密度和体积流率, A_1 为点1处管子的截面积。

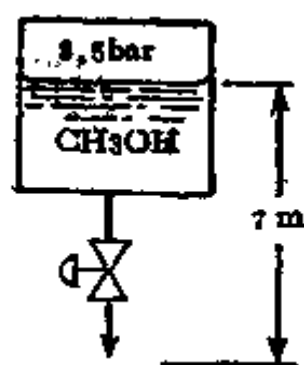
(c) 如果用文丘里仪测定水的流率, 以汞为压力计液体, 压力计读数为 $h = 30\text{cm}$, 如点1处的管径为15cm, 水的体 积流

率为多少？（回忆一下差压计方程，式3-4-6。）

55. 甲醇贮于绝对压力为3.5bar的大型贮罐中，贮罐的底阀打开，甲醇通过一根直径为1cm的管子自由放出，管子的出口低于甲醇液面7m。放料管出口处的压力为1atm。

(a) 用伯努利方程计算当放料阀完全打开时，甲醇的放出速度和流率(l/min)。忽略贮槽中甲醇液面的下降。（见例8-7-2）

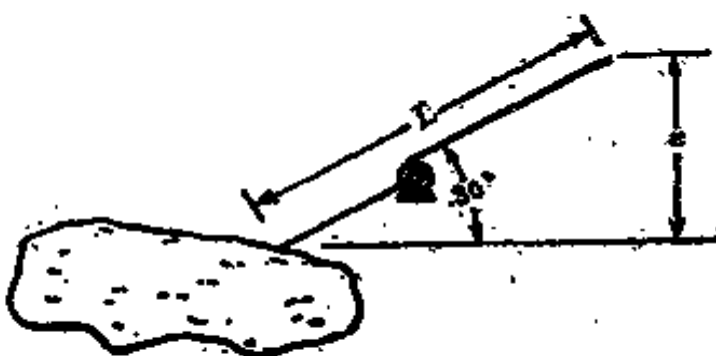
(b) 当放料阀部分关闭时，流率下降，即 $\Delta v^2/2g_c$ 有变化。但伯努利方程中的其它两项（即 $\Delta P/\rho$ 和 $g\Delta z/g_c$ ）保持不变。你如何考虑这个明显对立的结果？（提示：伯努利方程是如何推导的？）



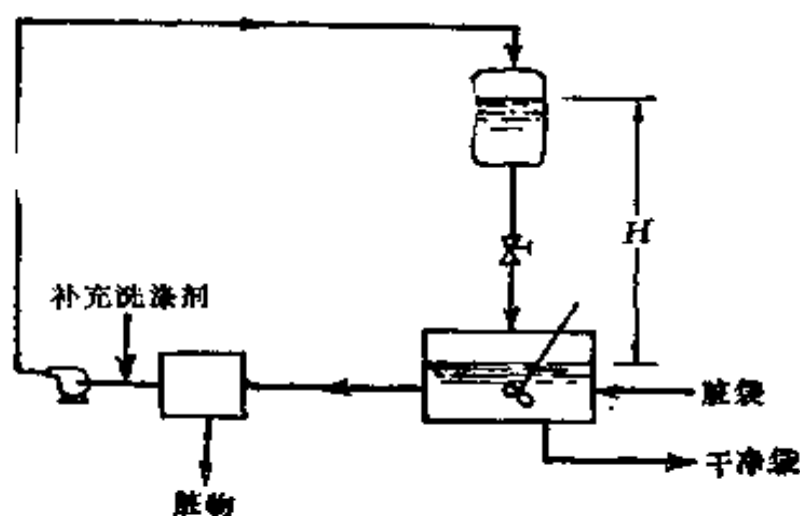
56. 用泵将水从湖输送到山坡上的测量站（见示意图）。流率为100gal/min，输送的管子是标准的1in管，是系列号为40的钢管（内径=1.049in）。泵的输送能力为8hp（= W_s ）。摩擦损失 F (ft·lb_f/s) 等于0.041L，其中L(ft)为管子长度。

如管子的爬升角为30°，计算测量站高出湖面的最大高度 z 。

57. 水库中的水经涡轮机越过水坝，经低于水库液面60m处的内径70cm管子流出。涡轮机的功率为0.8MW。如忽略摩擦损失，计算所需的水流率(m³/min)。（见例8-7-3）如果考虑摩擦损失，水流率应更大还是更小？



58. 布袋过滤器用于固体颗粒与气体的分离, 这种气体常是各种过程排出的气体或大工厂烟道排出的废气。滤袋堵塞后需时常更换; 由于袋很昂贵, 所以不应丢弃, 可经卸空、洗涤重新使用。在洗涤过程中, 比重为0.96的洗涤液从贮槽流至洗涤机。洗涤机的流出液用泵输经过滤器除去废物, 洁净的洗涤液又循环回贮槽。



洗涤液由贮槽依靠重力加料流至洗涤机, 流率为 $20\text{ft}^3/\text{min}$ 。所有的管道均用内径为 1.5in 的管子, 贮槽到洗涤机间摩擦损失在阀门全开时可以忽略。流回的

管道中 $F = 24\text{ft} \cdot \text{lb}_f/\text{lb}_m$ 其中包括泵和过滤器的。

(a) 计算当阀门全开时, 为达到要求的洗涤液流入洗涤机的流率, 所需的高度 H 。(见图)

(b) 假定泵的效率为75%, 即额定值的75%作为轴功。何要输回 $20\text{ft}^3/\text{min}$ 的洗涤液至贮槽, 泵的额定值必须是多少马力?

59. 一千升含95% (质量) 甘油, 5% 水的溶液, 为要稀释成60% 的甘油, 加入35% 的溶液, 这35% 的溶液从一大型贮槽用内径5cm的管子以稳定的流率用泵输送。管子的放料口比贮槽液面高20m。操作是等温的, 13min完成。摩擦损失 (式8-7-2中的 F) 为 50J/kg 。计算最终溶液的体积和泵应该传递的轴功(kW), 假定所贮溶液的液面和管子出口处均

为1atm。

数据: $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{kg/l}$, $\rho_{\text{甘油}} = 1.26\text{kg/l}$ (用于估算溶液的密度)。

第九章 无反应过程的能量衡算

在第八章的能量衡算问题中,所有的焓和内能均能查表得到,本章和第十章我们要介绍当没有适当的表查 \hat{H} 和 \hat{U} 值时,如何通过计算求得,一旦完成这些计算,即可与上面一样,列出并解出能量衡算式。

9-1 状态性质和假想过程的途径

即使无法找到查物质的焓的表,通常也可以找到可供计算某个过程的焓变的数据,尤其是:

1. 恒温时压力的变化。
2. 恒压时温度的变化。
3. 恒温恒压时相的变化。
4. 两个或两个以上物质在恒温恒压时的混合和分离。
5. 恒温和恒压时的化学反应热。

为了计算一任意过程的 $\Delta \hat{H}$,可以用一个假想的,从始态到终态许多量所组成的序列来替代,这种序列称为过程途径。这样做以后,即可计算每一步的 $\Delta \hat{H}$ (所需的数据均大致可以得到),由于 \hat{H} 为状态性质,单独每一步的 $\Delta \hat{H}$ 之和即为全过程的 $\Delta \hat{H}$ 。

举例来说,如果要计算 -5°C 、 1atm 的冰转变为 300°C 、 5atm 的水蒸气的 $\Delta \hat{H}$ 。一种可能的途径示于图9-1-1(证实此途径的6步中的每一步都是上述5个基本形式之一。)对于总过

程，有：

$$\Delta \hat{H} = \sum_{i=1}^n \Delta \hat{H}_i$$

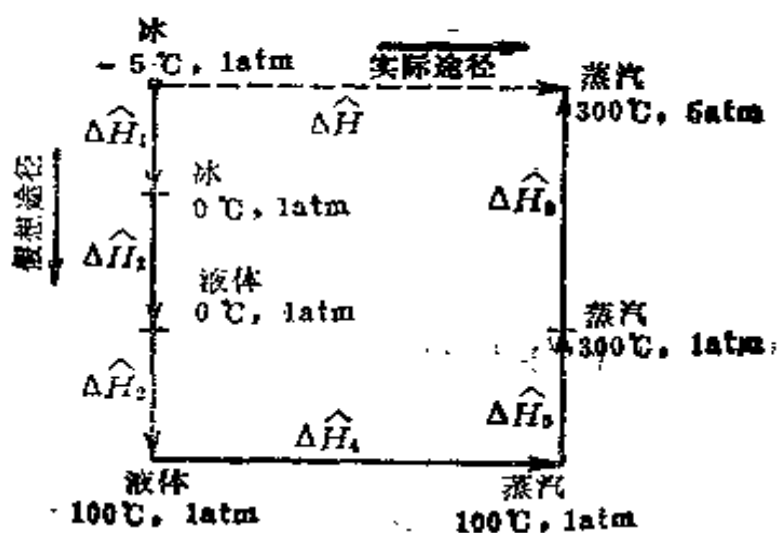


图9-1-1 假想的过程步骤序列

本章讨论有温度和压力变化、相变、混合等过程的焓变和内能变化的计算。有关化学反应的能量衡算将在第十章讨论。

思考题

1. 为什么说由于 \hat{H} 是状态性质，使得计算任意状态变化的 $\Delta \hat{H}$ 简便了？

2. 设计下列各过程的合理途径，各途径应由9-1节开头所列5种类型的序列步骤所组成。

(a) 20°C、200mmHg的氮加热并压缩到140°C、40atm。

(解：200mmHg由20°C加热到140°C，然后由200mmHg等温压缩到40atm。)

(b) 65°F、1atm液态丙酮加热生成400°F、1atm的丙酮

蒸气。

(c) 30℃、1atm水与25℃、1atm NaOH混合形成50℃、1atm的NaOH水溶液。

(d) O_2 与 CH_4 在170℃、1atm混合,于300℃、1atm反应完全而生成 CO_2 和 H_2O 。设已知25℃、1atm反应的焓变。

9-2 恒温下压力的变化

实验已经证明,固体与液体的内能象比容一样,几乎与压力无关。如果固体或液体的压力变化,而温度保持不变,我们可以写作 $\Delta \hat{U} \approx 0$, 且 $\Delta \hat{H} (= \Delta \hat{U} + \Delta P \hat{V}) \approx \hat{V} \Delta P$ 。

对理想气体来说,不论是 \hat{U} 还是 \hat{H} ,均与压力无关。同时可以推断,除非气体处于接近或高于其临界压力,当气体经受等温变压,作 $\Delta \hat{U} = 0$ 和 $\Delta \hat{H} \approx 0$ 这样的假说一般是安全的。(如果有气体适用的焓表,当然就必作这样的假设了。)

如果需要计算气体压力变化的 $\Delta \hat{H}$,而所处的条件又不能用理想气体定律,就必须要求查表得到气体的 $\hat{H}(T, P)$ 值,要么查恒温时 \hat{H} 随 P 变化的热力学关联式。这种关联式的一个好来源是第八章介绍的Reid, Prausnitz和Sherwood三人合著的书。

思考题

1. 下列几个假设对下面那一种等温反应是合适时? (i) $\Delta \hat{U} \approx 0$, $\Delta \hat{H} \approx 0$; (ii) $\hat{U} \approx 0$, $\Delta \hat{H} \approx 0$; (iii) 不论(i)还是(ii)均不合适。

(a) $\text{H}_2\text{O}(l, 1\text{atm}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l, 200\text{atm})$, $T=25^\circ\text{C}$

(b) $N_2(g, 1\text{atm}) \rightarrow N_2(g, 1.2\text{atm}), T=25^\circ\text{C}$

(c) $N_2(g, 1\text{atm}) \rightarrow N_2(g, 200\text{atm}), T=25^\circ\text{C}$

2. 设有过程:

$C_2H_6(g, 25^\circ\text{C}, 1\text{atm}) \rightarrow C_2H_6(g, 25^\circ\text{C}, 30\text{atm})$

如何利用压缩因子图, 判断一下忽略该过程的 $\Delta\hat{H}$ 是否合理?

9-3 温度的变化

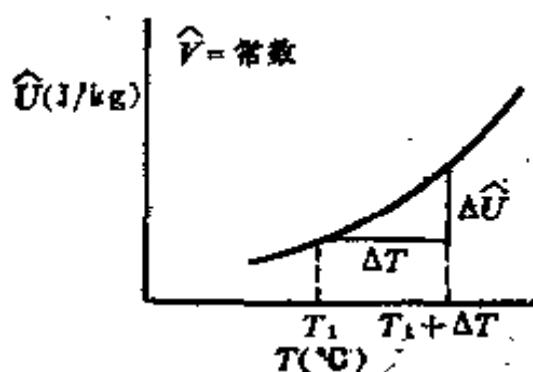
9-3a 显热和热容

显热指的是一种物质或混合物的温度上升或下降时所应传递的热量。引起体系一定的温度变化所需的热量大小, 可以由热力学第一定律的适当形式加以确定:

$$Q = \Delta U \text{ (封闭体系)} \quad (9-3-1)$$

$$Q = \Delta H \text{ (敞开体系)} \quad (9-3-2)$$

(我们忽略了动能和位能的变化和功。) 因此为了确定加热或冷却过程的显热 Q , 就必须能算出一定温度变化时的 ΔU 和 ΔH 。



物质的比内能随温度的变化很大, 如果体系的容积保持不变, 温度上升或下降时比内能的变化如左图所示。

如温度由 T_1 变化 ΔT , 引起比内能变化 ΔU , 则当 $\Delta T \rightarrow 0$, 比值

$\widehat{U}/\Delta T$ 达到一极限值(即曲线在 T_1 处的斜率), 这就是物质的定容热容, 用符号 C_v 表示。

$$C_v(T) = \left\{ \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta \widehat{U}}{\Delta T} \right\} = \frac{d\widehat{U}}{dT} \quad (9-3-3)$$

由于 \widehat{U} 对 T 作图一般不是一条直线, 所以 C_v (曲线的斜率)是温度的函数。

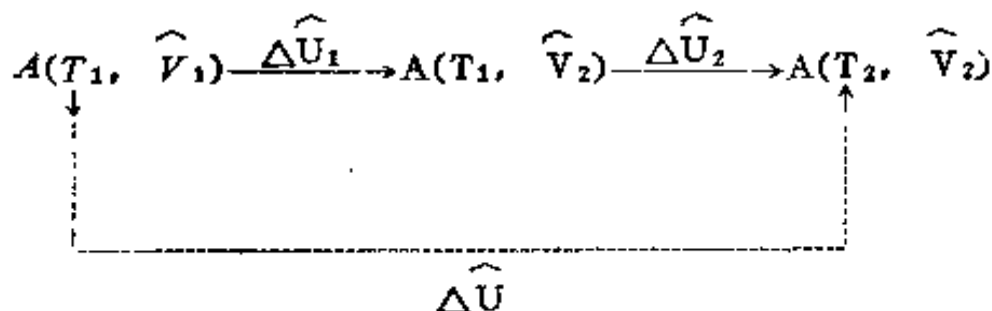
由式(9-3-3)可知, 定容下温度由 T 升至 $T + dT$, \widehat{U} 的变化为:

$$d\widehat{U} = C_v(T) dT \quad (9-3-4)$$

因此, 定容时随着温度由 T_1 变到 T_2 , 内能的变化 $\Delta \widehat{U} = \widehat{U}_2 - \widehat{U}_1$ 为:

$$\Delta \widehat{U} = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT \quad (9-3-5)$$

假如物质的温度和容积都变, 为求得 $\Delta \widehat{U}$, 可将过程分成两步, 即定温时改变 \widehat{V} 和定容时改变 T ,



由于 \widehat{U} 是状态性质, $\Delta \widehat{U}$ (要求的量) 等于 $\Delta \widehat{U}_1 + \Delta \widehat{U}_2$ 。但对理想气体和液体、固体(液体和固体非常近似), \widehat{U} 仅随 T 变。因此, 由于第一步中 T 不变, 对于任何物质(除了非理想气体)就有 $\Delta \widehat{U}_1 \approx 0$ 。同时, 由于第二步是定容下改变温度, $\Delta \widehat{U}_2$ 由式(9-3-5)求得。总之, 温度由 T_1 变到 T_2 , 内能的变化为

$$\Delta \hat{U} = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT$$

此式的适用性:

理想气体: 正确

固体或液体: 很接近

真空气体: 假定 \hat{V} 不变时才正确

例9-3-1 根据表列热容数据计算内能变化

200kg氧化亚氮(N_2O)从20℃升温至150℃,计算所需的热量。 N_2O 在此温度范围内的定容热容可用下式求得:

$$C_v(\text{kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}) = 0.855 + 9.42 \times 10^{-4}T$$

式中 T 用℃。

解 设为理想气体,由式(9-3-6),

$$\begin{aligned} \Delta \hat{U}(\text{kJ/kg}) &= \int_{20}^{150} (0.855 + 9.42 \times 10^{-4}T) \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} \right) dT(^{\circ}\text{C}) \\ &= 0.855T \Big|_{20}^{150} + \frac{9.42 \times 10^{-4}T^2}{2} \Big|_{20}^{150} \\ &= (111 + 10.4) = 121 \text{kJ/kg} \end{aligned}$$

此封闭体系的能量衡算为

$$\begin{aligned} Q = \Delta U &= m(\text{kg}) \Delta \hat{U}(\text{kJ/kg}) \\ &= (200\text{kg}) (121\text{kJ/kg}) = 24200\text{kJ} \end{aligned}$$

问: 什么时候可以假设为理想气体?

下面谈谈当定压下加热一种物质,焓会有什么样的变化。与内能一样,焓随温度变化也很大。如果定压下,由于温度由 T 上升至 $T + \Delta T$ 引起的比焓变化为 $\Delta \hat{H}$,则当 ΔT 趋近于零时,比值 $\Delta \hat{H}/\Delta T$ 达到一极限值,这就是定压热容的定义,用符号 C_p 表示。

$$C_p(T) = \left\{ \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta \hat{H}}{\Delta T} \right\} = \frac{d\hat{H}}{dT} \quad (9-3-7)$$

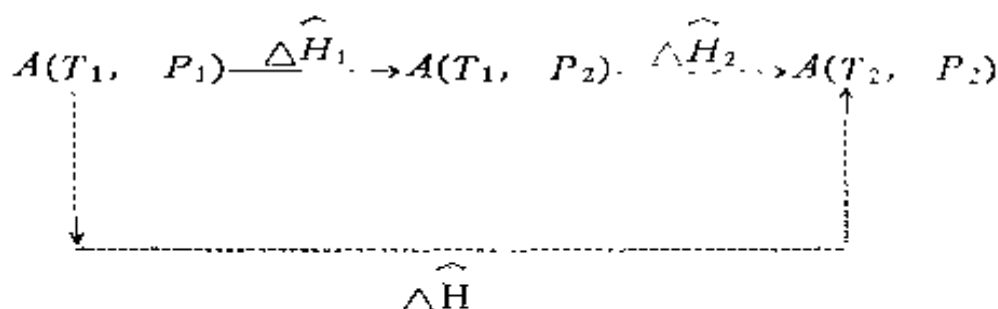
与讨论内能时一样,可知定压下温度由 T 变到 $T + dT$, H 的变化为:

$$d\hat{H} = C_p(T) dT$$

因此定压下由 T_1 至 T 的焓变为

$$\Delta \hat{H} = \int_{T_1}^T C_p(T) dT \quad (9-3-8)$$

对于过程 $A(T_1, P_1) \longrightarrow A(T, P)$, 可以设计有 两步过程的途径,



第一步是恒温下压力的变化,这种类型的过程已在9-2节中介绍过了,由该节可知

$$\begin{aligned}
 \Delta \hat{H}_1 &= 0 \text{ (对理想气体)} \\
 &\approx \hat{V} \Delta P \text{ (固体或液体)}
 \end{aligned} \quad (9-3-9)$$

第二步是恒压下温度的变化,故 $\Delta \hat{H}_2$ 可由式(9-3-8)求得。最后,

由于 $\Delta \hat{H} = \Delta \hat{H}_1 + \Delta \hat{H}_2$ (为什么?) 可得

$$\Delta \hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (9-3-10a)$$

此式适用性:

理想气体: 正确

真实气体: 只有假定 P 不变时才正确

$$\Delta \hat{H} = \hat{V} \Delta P + \int_{T_1}^T C_p(T) dT \quad \text{固体或液体 (9-3-10b)}$$

如果计算温度和压力变化时非理想气体的 $\Delta \hat{H}$ ，最好有列表的焓可用。当没有这类表时，就一定要有 \hat{H} 随 P 变化的热力学关联式，再结合式 (9-3-8)，才能算出焓变。这类关联式可由 Reid, Prausnitz 和 Sherwood 所著书的第 263 至 267 页查得。

思考题

1. C_v 和 C_p 的定义是什么？
2. 如用公式

$$\Delta \hat{H} = \int_{T_1}^T C_p(T) dT$$

计算 (a) 理想气体，(b) 高度非理想气体，(c) 液体在温度和压力变化时的比焓变化，哪一种情况用这个公式是正确的，哪一种情况会引起明显的误差？

3. 如果理想气体的 C_p 为 $0.5 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ (常数)，5g 气体从 10°C 变到 30°C 相应的焓变应为多少卡？

9-3b 热容公式和平均热容

热容 C_v 和 C_p 是物质的物理性质，在正规的参考书如化学工程师手册中有表可查。可表示成每单位数量每单位温度间隔有多少单位的能量。例如： $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ 或 $\text{Btu/lb}_m \cdot ^\circ\text{F}$ 。比热这个名词有时用于表示以每单位质量为基准的热容。

热容是温度的函数，在表中往往以多项式 ($C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$) 表示。许多物质的 a, b, c, d 系数值列于本书附录 B-2 中，另外还有一些物质的这种数值载于化学工程师手册的

第3-119至3-136页。

从附录B-2查热容公式的系数时,不要把数量级弄错了:如果在标有 $b \cdot 10^2$ 的纵列上查得0.83这个数,则 b 的值应比0.83小两个数量级,即 $b = 0.83 \times 10^{-2}$ 。

在下面两种情况中, C_p 和 C_v 间有着简单的关系:

$$\text{液体和固体: } C_p \approx C_v \quad (9-3-11)$$

$$\text{理想气体: } C_p = C_v + R \quad (9-3-12)$$

式中 R 为理想常数。(试证明第二个关系。)非理想气体的 C_p 与 C_v 间的关系很复杂,不在本书中讨论。

例9-3-2 理想气体的冷却

设气体为理想气体,计算下列两种情况下需传递的热量:

(a)氮气流的流率为 100 mol/min ,从 20°C 连续加热至 100°C 。

(b)氮贮于5l烧瓶中,于初压3bar从 90°C 冷却至 30°C 。

解 忽略动能变化,分题(a)敞开体系的能量衡算式为 $Q = \Delta H$,分题(b)封闭体系的能量衡算式为 $Q = \Delta U$,现在的问题是计算这两个特定过程的 ΔH 和 ΔU 。

(a)由附录B-2, N_2 的定压热容为

$$C_p(\text{J/mol} \cdot ^\circ\text{C}) = 29.00 + 0.2199 \times 10^{-2}T + 0.5723 \times 10^{-5}T^2 - 2.871 \times 10^{-8}T^3$$

式中 T 用 $^\circ\text{C}$,由于我们将气体看作理想气体,气体的焓变与可能发生的任何压力变化没有关系,因此,由式(9-3-10):

$$\Delta \hat{H} = \int_{20}^{100} C_p(T) dT$$

$$\Delta \hat{H}(\text{J/mol}) = 29.00T \Big|_{20}^{100} + 0.2199 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} \Big|_{20}^{100}$$

$$+ 0.5723 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} \Big]_{20}^{100} - 2.871 \times 10^{-9} \frac{T^4}{4} \Big]_{20}^{100}$$

$$= 2320 + 10.6 + 1.9 - 0.07 = 2332 \text{ J/mol}$$

最后, $Q = \Delta H = n \Delta \hat{H}$

$$= \frac{\text{mol}}{\text{min}} \frac{2332 \text{ J}}{\text{mol}} = 2.332 \times 10^5 \text{ J/min}$$

(b) 为计算 ΔU , 需要知道摩尔数 n , 可由理想气体定律和 $\Delta \hat{U}$ 计算。而算 $\Delta \hat{U}$ 时, 所需的定容热容可由式 (9-3-12) 求得:

$$C_v = C_p - R$$

由于 C_p 在前面已知,

$$R = (8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) (1 \text{ K/}^\circ\text{C})$$

$$C_v = 20.69 + 0.2199 \times 10^{-2} T + 0.5723 \times 10^{-5} T^2 - 2.81 \times 10^{-9} T^3$$

计算 $\Delta \hat{U}$

$$\Delta \hat{U} = \int_{20}^{100} C_v(T) dT$$

$$\Delta \hat{U} = 20.69 T \Big]_{20}^{100} + 0.2199 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} \Big]_{20}^{100} + 0.5723 \times$$

$$10^{-6} \frac{T^3}{3} \Big]_{20}^{100} - 2.871 \times 10^{-9} \frac{T^4}{4} \Big]_{20}^{100} = -1241 - 1.92 -$$

$$1.34 + 0.05 = -1.250 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

计算 n : 在初态时, 我们只知此点的 P 、 V 、 T

$$n = PV/RT$$

$$= \frac{(3 \text{ bar}) (5 \text{ l})}{(0.08314 \text{ l} \cdot \text{bar/mol} \cdot \text{K}) (363 \text{ K})} = 0.497 \text{ mol}$$

计算 Q

$$Q = \Delta U = n \Delta \hat{U} \\ = (0.497 \text{ mol}) (-1.250 \times 10^3 \text{ J/mol}) = -621 \text{ J}$$

如果一种物质, 温度从 T_1 变到 T_2 , 比焓的变化为 $\hat{H}_2 - \hat{H}_1$, 则平均热容 \bar{C}_p 定义为

$$\bar{C}_p = \frac{\hat{H}_2 - \hat{H}_1}{T_2 - T_1} \quad (9-3-13)$$

以式(9-3-7) 替代 $\hat{H}_2 - \hat{H}_1$, 得

$$\bar{C}_p(T_1 \rightarrow T_2) = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT}{T_2 - T_1} \quad (9-3-14)$$

当一定温度变化的 \bar{C}_p 已知时(可由平均热容表查得), 则焓变可按下式计算:

$$\Delta \hat{H} = \bar{C}_p \Delta T \quad (9-3-15)$$

因此就用简单的乘法代替 $C_p dT$ 积分来计算 $\Delta \hat{H}$ 。(不过要注意的是如果 \bar{C}_p 未知, 而 ΔH 只要计算一次, 则无法用式9-3-14 首先确定 \bar{C}_p , 因为方程的分子是待求的量。)

表9-3-1和表9-3-2是几种普通气体从同一个基准温度 $T_{\text{参考}}$ 变到较高温度时的平均热容。可以用这些表中的数据, 计算表中所列任一气体相对于参考态的比焓, 即 $\hat{H} = \bar{C}_p (T - T_{\text{参考}})$; 也可以用此表计算任意两个温度 T_1 和 T_2 间的 $\Delta \hat{H}$:

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H}(T_2 - T_1) &= \hat{H}(T_2) - \hat{H}(T_1) \\ &= (\bar{C}_p)_{T_2} (T_2 - T_{\text{参考}}) - (\bar{C}_p)_{T_1} (T_1 - T_{\text{参考}}) \end{aligned} \quad (9-3-16)$$

(此式的正确性是根据 \hat{H} 是状态性质得出来的, 你认为如何?)

例9-3-3 平均热容

每秒15千摩尔空气从430℃冷至100℃，用表列的平均热容计算移走热量的速率。

解 设气体为理想气体，所以压力变化(如果有的话)不影响 $\Delta \hat{H}$ ，由表9-3-1，

$$(\bar{C}_p)_{25^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C}} = 29.21 \text{ kJ/kmol} \cdot ^\circ\text{C}$$

表9-3-1 燃烧后气体的平均热容: SI制* \bar{C}_p (J/mol·°C)

参考态: $P_{\text{参考}} = 1 \text{ atm}$, $T_{\text{参考}} = 25^\circ\text{C}$

$T(^{\circ}\text{C})$	空气	O_2	N_2	H_2	CO	CO_2	H_2O
0	28.94	29.24	29.03	28.84	29.00	36.63	33.55
25	29.05	29.39	29.06	28.84	29.06	37.15	33.63
100	29.21	29.80	29.16	28.86	29.23	38.63	33.92
200	29.45	30.32	29.39	28.90	29.47	40.45	34.34
300	29.71	30.80	29.62	28.95	29.72	42.10	34.80
400	29.97	31.24	29.74	29.03	29.93	43.59	35.29
500	30.25	31.65	29.98	29.12	30.27	44.93	35.81
600	30.53	32.02	30.24	29.23	30.56	46.14	36.36
700	30.81	32.39	30.51	29.35	30.85	47.23	36.92
800	31.10	32.71	30.79	29.48	31.14	48.20	37.49
900	31.38	33.02	31.07	29.63	31.42	49.07	38.08
1000	31.65	33.30	31.34	29.78	31.70	49.85	38.66
1100	31.92	33.55	31.62	29.94	31.97	50.64	39.24
1200	32.18	33.79	31.88	30.12	32.23	51.18	39.81
1300	32.43	34.02	32.13	30.30	32.47	51.75	40.37
1400	32.65	34.23	32.37	30.47	32.69	52.23	40.91
1500	32.85	34.42	32.58	30.66	32.89	52.77	41.42

*由附录B-2的平均热容公式算得。

例 700℃氧相对于25℃的O₂或过程O₂(25℃)→O₂

(700℃)] 的焓变为

$$\hat{H}_{O_2}(700^\circ\text{C}) = (\bar{C}_p)_{700^\circ\text{C}}(700^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C})$$

$$= (32.39 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}})(675^\circ\text{C})$$

$$= 21860 \text{ J/mol}$$

$$(\bar{C}_p)_{25^\circ\text{C} \rightarrow 430^\circ\text{C}} = 30.27 \text{ kJ/kmol} \cdot ^\circ\text{C} \quad (\text{用线性内插})$$

由式(9-3-16), $T_{\text{参考}} = 25^\circ\text{C}$

$$(\Delta \hat{H})_{430^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C}} = \left(29.21 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot ^\circ\text{C}} \right) (100^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C})$$

$$- (30.27)(430 - 25)$$

$$= -10070 \text{ kJ/kmol}$$

忽略动能的变化: 能量衡算式为

$$Q = \Delta H = n \Delta \hat{H}$$

$$= \frac{15 \text{ kmol}}{\text{s}} \left| \frac{-10070 \text{ kJ}}{\text{kmol}} \right| \frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}} = -1.510 \times 10^5 \text{ kW}$$

表9-3-2 燃烧后气体的平均热容: 美国工程制*

\bar{C}_p (Btu/lb-mole·°F)

参考态: $P_{\text{参考}} = 1 \text{ atm}$, $T_{\text{参考}} = 77^\circ\text{F}$

$T(^{\circ}\text{F})$	空气	O_2	N_2	H_2	CO	CO_2	H_2O
32	6.942	6.989	6.938	6.893	6.931	8.755	8.019
77	6.943	7.024	6.944	6.895	6.945	8.879	8.038
100	6.949	7.041	6.948	6.895	6.952	8.941	8.049
200	6.979	7.114	6.967	6.898	6.981	9.203	8.109
300	7.010	7.184	6.988	6.902	7.013	9.451	8.154
400	7.042	7.251	7.011	6.908	7.045	9.685	8.211

T (°F)	空气	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂	CO ₂	H ₂ O
500	7.075	7.315	7.036	6.915	7.079	9.909	8.271
600	7.110	7.377	7.063	6.923	7.113	10.12	8.334
700	7.145	7.437	7.092	6.933	7.149	10.32	8.399
800	7.181	7.494	7.123	6.944	7.186	10.51	8.467
900	7.271	7.548	7.155	6.956	7.223	10.68	8.536
1000	7.254	7.600	7.189	6.970	7.261	10.85	8.607
1100	7.291	7.650	7.233	6.984	7.299	11.01	8.680
1200	7.329	7.698	7.258	7.000	7.337	11.16	8.754
1300	7.367	7.744	7.285	7.016	7.376	11.30	8.830
1400	7.405	7.788	7.331	7.034	7.414	11.43	8.906
1500	7.442	7.830	7.368	7.052	7.453	11.55	8.983
1600	7.480	7.871	7.405	7.071	7.491	11.67	9.060
1700	7.517	7.909	7.443	7.091	7.529	11.78	9.138
1800	7.554	7.946	7.480	7.112	7.566	11.88	9.215
1900	7.590	7.982	7.516	7.133	7.602	11.98	9.293
2000	7.625	8.016	7.553	7.155	7.638	12.07	9.370

* 由附录B-2的平均热容公式算得。

例 1500°F水气相对于77°F的H₂O(v)为

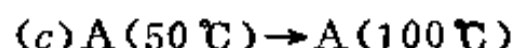
$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{H}_2\text{O}(v)}(1500^\circ\text{F}) &= \bar{C}_p(1500^\circ\text{F})(1500^\circ\text{F} - 77^\circ\text{F}) \\
 &= (8.983 \frac{\text{Btu}}{\text{lb-mol} \cdot ^\circ\text{F}})(1423^\circ\text{F}) \\
 &= 12780 \text{Btu/lb-mol}
 \end{aligned}$$

思考题

1. 气体常数R近似等于2cal/MOI·K, 如气体的C_p为7cal

/mol·℃, 估算 C_p 。如液体的 C_p 为7cal/mol·℃, 估算 C_p 。

2. 气体A在50℃时的平均热容为1cal/g·℃, 100℃时为2cal/g·℃。这些热容所用的参考温度为25℃ 计算下列各过程的 $\Delta \hat{H}$ (cal/g):



9-3c 热容的估算

附录B-2中表示 C_p 的多项式是根据表列化合物的实验数据得来的, 是精确计算焓变的依据。当缺乏表列的公式时, 下面介绍几个估算热容的近似方法。

柯柏法则是估算20℃或接近20℃固体或液体热容的简单的经验方法。按照这个法则, 分子状化合物的 C_p 是化合物中每个原子 C_p (见表9-3-3)的总和。例如, 用柯柏法则估算固体氢氧化钙即 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的热容为:

$$\begin{aligned}(C_p)_{\text{Ca}(\text{OH})_2} &= (C_{pa})_{\text{Ca}} + 2(C_{pa})_{\text{O}} + 2(C_{pa})_{\text{H}} \\ &= [26 + (2 \times 17) + (2 \times 9.6)] (\text{J/mol} \cdot ^\circ\text{C}) \\ &= 79 \text{J/mol} \cdot ^\circ\text{C}\end{aligned}$$

(真实值为89.5)

估算各种气体和液体热容的更精确公式, 可见Reid, Prausnitz, Sherwood三人所著的The Properties of Gases and Liquids一书的第5章, 还有一些关联式载于化学工程师手册的第3-235至3-238页和Gold的文章中。

如果要计算混合物在有温度变化时的焓变, 可在一些标准的参考书中查到某些化合物的焓; 如缺乏这类数据, 则可用

表9-3-3 柯柏法则原子热容

$C_p(\text{J/mol} \cdot \text{K})$		
元 素	固 体	液 体
C	7.5	12
H	9.6	18
B	11	20
S	16	24
O	17	25
F	21	29
P	23	31
S	26	31
其它所有元素	26	33

下列近似法进行估算:

1. 对气体或液体混合物, 混合物各纯组分的焓变之和, 即为总焓变。这样做实际上是忽略了各组分混合时的焓变, 这对于气体混合物和同类液体(例如都是直链烃)的混合物是非常接近的, 但是对于不同类液体这个方法不够好, 关于不同类液体体系的混合焓在9-5节中详细讨论。

2. 对固体或气体在液体中的稀溶液, 可认为混合物的热容等于溶剂的热容。溶液愈稀, 热容愈接近。

计算已知组成的混合物加热或冷却时的焓变, 常可简化为下面这种计算混合物热容的方法:

$$C_{p,m}(T) = \sum y_i C_{p,i}(T) \quad (9-3-17)$$

混合物
所有的
组分

式中, $C_{p,m}$ = 混合物热容

y_i = 第*i*组分的质量分率或摩尔分率

$C_{p,i}$ = 第*i*组分的热容

如果 $C_{p,i}$ 和 $C_{p,m}$ 用摩尔单位表示, 则 y_i 必为第*i*组分的摩尔分率, 如果热容用质量单位表示, 则 y_i 必为第*i*组分的质量分率。当

$C_{p,m}$ 已知时, 温度由 T_1 变到 T_2 的 $\Delta\hat{H}$ 为

$$\Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(T) dT \quad (9-3-18)$$

当混合焓可以忽略时, 式(9-3-17)是正确的。

例9-3-4 混合物的热容

一股含60% C_2H_6 和40% C_3H_8 (体积), 流率为150 mol/h, 计算由0℃加热到400℃所需的热量。解题时得计算混合物的热容。

解 由附录B-2查得计算乙烷和丙烷热容的多项式, 并代入式(9-3-17)得:

$$\begin{aligned} C_{p,m}(\text{J/mol}\cdot^\circ\text{C}) &= 0.6(49.37 + 13.92 \times 10^{-2}T - 5.816 \times 10^{-5}T^2 + 7.280 \times 10^{-9}T^3) + 0.4(68.03 + 22.59 \times 10^{-2}T \\ &\quad - 13.11 \times 10^{-5}T^2 + 31.71 \times 10^{-9}T^3) = 56.83 + 17.39 \\ &\quad \times 10^{-2}T - 8.734 \times 10^{-5}T^2 + 17.05 \times 10^{-9}T^3 \end{aligned}$$

$$\Delta H = \int_0^{400} C_p dT = 34890 \text{ J/mol}$$

如果忽略位能、动能和轴功, 能量衡算变成

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H = n \Delta\hat{H} \\ &= \frac{150 \text{ mol}}{\text{h}} \left| \frac{34890 \text{ J}}{\text{mol}} \right| = 5.23 \times 10^6 \frac{\text{J}}{\text{h}} \end{aligned}$$

思考题

1. 用柯柏法则和表9-3-3估算固体碳酸钙(CaCO_3)的热容。

2. 2 千克液体正己烷($C_p = 2.5 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$)与 1 千克液体环己烷($C_p = 1.8 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$)混合, 从 20°C 加热至 30°C 。应用表 9-3-3 上液体混合物的法则算得该过程的 $\Delta H = 68 \text{ kJ}$, 问 $\Delta \hat{H}$ (kJ/kg 混合物) 是多少?

3. $0.01M$ 的氯化钠溶液从 25°C 加热到 50°C , 用表 9-3-3 溶液的法则估算该过程的 $\Delta \hat{H}$ (cal/g)。水的 C_p 为 $1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ 。

4. 液体水的热容为 $1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$, 乙醇的热容为 $0.54 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ 。估算含 50% 乙醇和 50% 水(质量)的混合物热容。

9-3d 单相体系的能量衡算

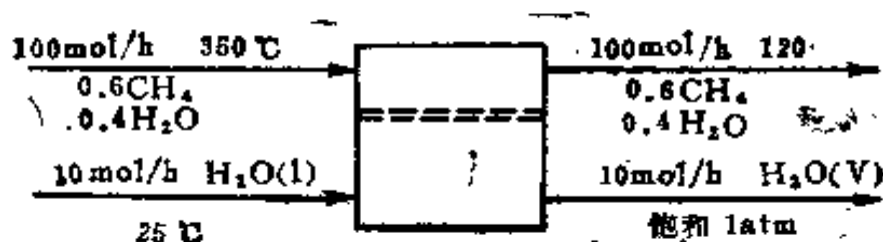
我们在第八章中谈到, 如果某过程每个进料和产物流股的每个组分的比焓已知的话, 则该过程的 ΔH 或 ΔU 可以算出并代入能量衡算式中去。如表列的焓对每组分都适用, 计算就很简单。否则, 要为每个组分选一参考态(温度、压力和聚集态), 并用已知的或估算的热容计算过程温度下的比焓(对于不相似流体的混合, 必须要考虑混合热), 即可按第八章的方法进行能量衡算。

参考态的选用是任意的, 为使计算方便, 参考态应选得简单明了。如果组分有平均热容可用, 就用热容的基准温度作为参考温度。此外, 也可选任意一个流股温度作为参考温度, 因此过程至少有一点的 \hat{H} 等于零。

除了最简单的过程以外, 要使能量衡算尽可能有效, 一个好的方法, 就是作一张表, 列出所有进出口物料的组分量

比焓。每个量算出以后,将它们的值填入表内;当所有的值都填入后,过程的 ΔH 即可直接从表上算出。

例如,假如有 100mol/h 含 $60\text{mol}\% \text{CH}_4$ 和 $40\% \text{H}_2\text{O}$ 的气体,温度为 350°C ,经换热器冷却到 120°C , 25°C 10mol/h 液体水进换热器,以 1atm 饱和水蒸气离开换热器。



为了计算此过程装置的热损失,需算出每个流股组分的 \hat{H} ,并代入能量衡算式(当忽略动能变化时即 $Q = \Delta H$)。有必要选择过程中所包含的两种物料即 CH_4 和 H_2O 的参考态。由于 H_2O 的焓很容易由水蒸气表查得,就选三相点(即水蒸气表的参考条件)时的液体水作为水的参考态,选 350°C 甲烷作为另一参考态是再合适不过的了〔因为可使 $(\hat{H}_{\text{CH}_4})_{\text{进}} = 0$ 〕。

进出口焓表的形式如下:

参考态: CH_4 (气态, 350°C), H_2O (三相点)

物 质	$v_{\text{进}}$	$\hat{H}_{\text{进}}$	$v_{\text{出}}$	$\hat{H}_{\text{出}}$
CH_4	60	0	60	v 的单位为 mol/h
$\text{H}_2\text{O}(v, 350^\circ\text{C})$	40	—	—	\hat{H} 的单位为 $\text{J}_\text{J}/\text{mol}$
$\text{H}_2\text{O}(l, 25^\circ\text{C})$	10	—	—	
$\text{H}_2\text{O}(v, \text{饱和}, 1\text{atm})$	—	—	10	
$\text{H}_2\text{O}(v, 120^\circ\text{C}, 1\text{atm})$	—	—	40	

表中的小横线表示在给定的条件下该物质并没有在过程的进口或出口出现。

接着应将表中空缺的比焓项算出，即该物质从参考态到已知的进、出口条件时的焓变。将 $(C_p)_{\text{Cl}_4} dT$ 从甲烷参考态(350℃)积分到出口状态(120℃)可算出 $(\hat{H}_{\text{Cl}_4})_{\text{出}}$ ，水的几个焓可查水蒸气表，不管你查到的焓的单位是什么，都应换算成kJ/mol。将这些数值填入表内，即可算得：

$$Q(\text{kJ/h}) = \Delta H = \sum n_{\text{出}} \hat{H}_{\text{出}} - \sum n_{\text{进}} \hat{H}_{\text{进}}$$

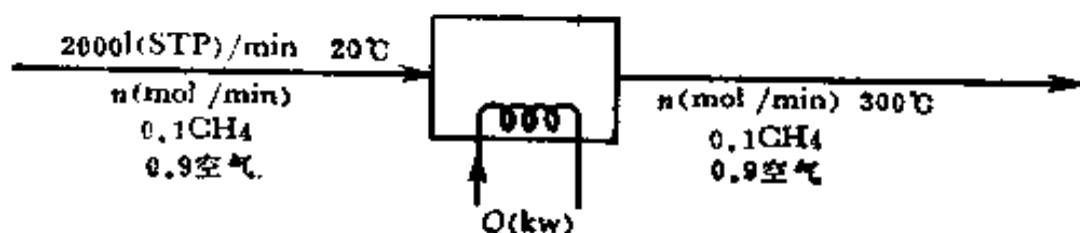
式中 n 值和 H 值均可由表中得到。

画这样一个表，初看起来似乎浪费了时间，不如将数据直接代入能量衡算式计算。但是，当遇到比较复杂的体系，包含多个进、出口流股，还可能有反应体系，甚至有借助计算机解的物料衡算、能量衡算时，就会发觉花几秒钟画这样一张表对于提高计算效率是很值得的。

例9-3-5 气体预热器的能量衡算

含10%CH₄和90%空气(体积)的流股，由20℃加热到300℃，如果气体的流率为2.00×10³l(标态)/min，求加热速率为多少千瓦。

解 基准：已知的流率，设气体为理想气体，已知气体的



流率用l(标态)/min表示，并不意味着进料气体就处于标准温度和压力。可以很简便地先算出进料的摩尔流率：

$$n = \frac{2000\text{l(标态)}}{\text{min}} \cdot \frac{1\text{mol}}{22.4\text{l(标态)}} = 89.3\text{mol/min}$$

由于只有一个进料流股和一个出料流股，不必再作物料衡算而直接进行能量衡算。因为已经假定气体是理想气体，因此不必顾及过程中的压力变化，又由于题中只有混合气体，我们可以忽略混合热，根据纯组分热容计算各组分的 \hat{H} 。

选过程中所含两种物质的参考态如下：

CH₄：气态，20℃，1atm（因此CH₄的 $\hat{H}_{\text{进}} = 0$ ）

空气：气态，25℃，1atm（因此可由表9-3-1直接计算 $\hat{H}_{\text{进}}$ 和 $\hat{H}_{\text{出}}$ ）

当所有的流率和比焓均确定后，即可列一个进出口焓表。

参考态：CH₄（气态，20℃），空气（气态，25℃）

物 质	$n_{\text{进}}$	$\hat{H}_{\text{进}}$	$n_{\text{出}}$	$\hat{H}_{\text{出}}$	
CH ₄	8.93	0	8.93	12090	n 的单位为mol/min
空 气	80.4	-145	80.4	8170	H 的单位为J/mol

表中除了零以外的各个值计算如下：

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{89.3 \text{ mol}}{\text{min}} \times \frac{0.1 \text{ mol CH}_4}{\text{mol}} = 8.93 \text{ mol CH}_4 / \text{min}$$

$$n_{\text{空气}} = 89.3 - 8.93 = 80.4 \text{ mol 空气} / \text{min}$$

$$(\hat{H}_{\text{CH}_4})_{\text{出}} = \int_{T_{\text{参考}}}^{T_{\text{出口}}} (C_p)_{\text{CH}_4} dT$$

将附录B-2中的 C_p 代入， $T_{\text{参考}} = 20^\circ\text{C}$ ， $T_{\text{出口}} = 300^\circ\text{C}$ ）

$$\begin{aligned} \text{则 } (\hat{H}_{\text{CH}_4})_{\text{出}} &= \int_{20}^{300} (34.3 + 5.47 \times 10^{-2} T + 0.366 \times 10^{-5} T^2 - 11.0 \times 10^{-9} T^3) dT = 12090 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\hat{H}_{\text{空气}})_{\text{进}} &= (\bar{C}_p)_{20} \cdot (20 - T_{\text{参考}})^\circ\text{C} \\ &= (26.45 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C}) (-5.0) \end{aligned}$$

$$= -145 \text{ J/mol}$$

$$\begin{aligned} (\hat{H}_{\text{空气}})_{\text{出}} &= (\bar{C}_{p, \text{空气}}) \cdot (300 - T_{\text{参考}}) ^\circ\text{C} \\ &= (29.71 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C}) (275^\circ\text{C}) = 8170 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

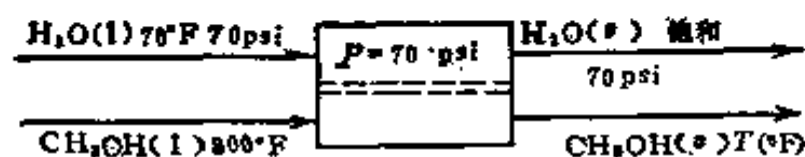
能量衡算

$$\begin{aligned} Q = \Delta H &= \sum_{\text{出口}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{进口}} n_i \hat{H}_i \\ &= (8.93)(12099) + (80.4)(8170) - (8.93)(0) \\ &\quad - (80.4)(-145) \\ &= \frac{7.76 \times 10^5 \text{ J}}{\text{min}} \left| \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right| \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ J/s}} = 12.9 \text{ kW} \end{aligned}$$

到此为止,在前面所列的能量衡算问题中,所有的进、出口物料的温度和聚集态都是规定好了的,只有达到规定条件所需的传热速率不知道。还会遇到这样的一类问题,即加入的热量是已知的,但进口物料或出口物料的温度并不知道。下面的例9-3-6说明如何解这类问题。

例9-3-6 废热锅炉的能量衡算

离开合成装置的甲醇蒸气温度为 800°F ,经废热锅炉时被冷却,同时要产生 70 psi 饱和蒸汽,加入锅炉的水为 70°F 、 70 psi 。



如果提供的水与甲醇的摩尔比为0.2,设锅炉为绝热操作,甲醇的出口温度是多少?

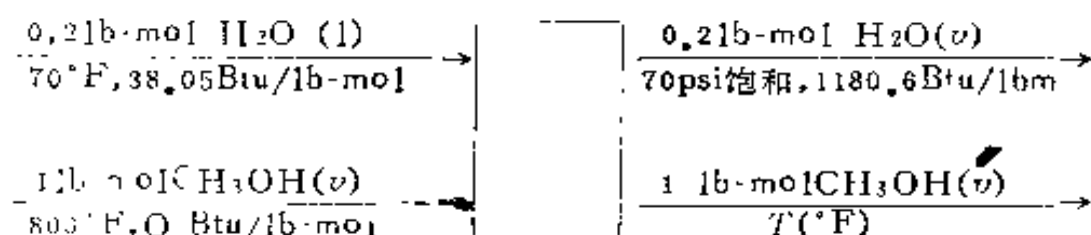
数据:甲醇蒸气在 800°F 和约 400°F 间的热容可按下式计算

$$C_p (\text{Btu/lb-mol} \cdot ^\circ\text{F}) = 10.54 + 9.2 \times 10^{-5} T(^{\circ}\text{F})$$

由化学工程师手册查得液体水在70°F的焓为38.05Btu/lb., 70psi饱和蒸气的焓为1180.6Btu/lbm, 这两个数据都是相对于32°F水而言的。

解 基准: 1lb-mol CH₃OH, 0.2lb-mol H₂O

参考态: H₂O(液态)32°F, CH₃OH(气态) 800°F



能量衡算 $\Delta H = 0$ (因锅炉为绝热操作)

$$n_{H_2O}(\hat{H}_{出} - \hat{H}_{进})_{H_2O} + n_{CH_3OH}(\hat{H}_{出} - \hat{H}_{进})_{CH_3OH} = 0$$

式中除了 $(\hat{H}_{出})_{CH_3OH}$ 外, 其它各量的数值均已知。

$(\hat{H}_{出})_{CH_3OH}$ 等式:

$$\begin{aligned} & \int_{800}^T C_p (\text{Btu/lb-mol} \cdot ^\circ\text{F}) dT(^{\circ}\text{F}) \\ &= \int_{800}^T (10.54 + 9.2 \times 10^{-5} T) dT \\ &= \left[10.54(T - 800) + \frac{9.2 \times 10^{-5}}{2} (T^2 - 800^2) \right] \\ & (\text{Btu/lb-mol}) = 4.6 \times 10^{-5} T^2 + 10.54T - 11380 \end{aligned}$$

能量衡算式变为

$$\begin{aligned} & 0.2 \text{ lb-mol H}_2\text{O} \left(\frac{1 \text{ lb}}{1 \text{ lb-mol}} \right) \frac{(1180.6 - 38.05) \text{ Btu}}{1 \text{ lb}} \\ & + (1 \text{ lb-mol CH}_3\text{OH}) \left(\underbrace{4.6 \times 10^{-5} T^2 + 10.54T - 11380}_{\hat{H}_{出}} \right) \\ & - \underbrace{0}_{\hat{H}_{进}} (\text{Btu/lb-mol}) = 0 \end{aligned}$$

$$4.6 \times 10^{-3} T^2 + 10.54 T - 7267 = 0$$

解此二次方程,得 $T = 555^\circ\text{F}$ 和 $T = -2846^\circ\text{F}$, 只有第一个解有意义, 故最后温度为 $T = 555^\circ\text{F}$ 。

9-3c 表列热容的数值积分

已经知道有两种方法计算下面这样的表达式:

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (9-3-19)$$

如果有附录B-2那样的 $C_p(T)$ 函数关系,可用解析法对式(9-3-19)进行积分。如果物质被加热或冷却时,可从数据表查到平均摩尔热容,就可用简单的乘法来代替积分。

但是如果只有 T_1 到 T_2 (式9-3-19积分上下限)间一系列温度的 C_p 值,怎么样根据这些数据计算积分值呢。

当然一种方法是将 C_p 对 T 作图,就是通过一些 C_p 已知的点用目检法画一条曲线。用图解积分法估算 T_1 至 T_2 曲线下的面积。不过这是一种很麻烦的方法,即便使用面积仪(一种能计算所描曲线以下面积的工具)也不够方便。

比较好的解法是采用许多现成的求积公式(代数表达式)中的一种,来估算表列值的积分。现提出这类公式中的几种,介绍并说明于附录A-3。方法之一的辛普生法则用于章末的一些热容值的积分。

9-4 相变操作

熔化, 气化这类相变过程往往伴有显著的内能和焓的变化。相变操作中的热负荷通常是相当大的。下面各小节概要

介绍建立和解算这类操作能量衡算的方法。讨论只局限于液气间、固液间、固气间的相变,不过所讨论的原理也可直接延用于其它的相变,例如两个固相间的相变。

9-4a 潜热

当物质由一相转变成另一相时,第一相中分子间的键断裂,第二相中分子间形成新的键。(固体的键强,液体的键弱,气体的键弱得可以忽略)打开老键时需要的能量与形成新键时释放的能量之差,靠加给物质或从物质移走的能量(一般是以热量的形式)补充。在恒温恒压下,单位数量(质量或摩尔)的物质由一相转变为另一相时的焓变称为相变的潜热。例如,100℃和1atm时液体水转变成水气的焓变 $\Delta \hat{H}$ 等于40.6kJ/mol,称为在该温度和压力下水的汽化潜热。

三种相变的潜热定义如下:

1. 汽化潜热: $\Delta \hat{H}_v$ = 当 T 和 P 不变, 单位数量的液体汽化所需的热量。

2. 熔化潜热: $\Delta \hat{H}_m$ = 当 T 和 P 不变, 单位数量的固体熔化所需的热量。

3. 升华潜热: $\Delta \hat{H}_s$ = 当 T 和 P 不变, 单位数量的固体气化所需的热量。

相变潜热随相变温度会有很显著的不同,但是极不可能随相变点的压力而变。例如25℃水, $P = 23.75\text{mmHg}$ 时的汽化热为2443.9J/g, $P = 760\text{mmHg}$ 时为2445.2J/g,而水在100℃, 760mmHg的 $\Delta \hat{H}_v$ 为2253.7J/g。因此,在使用表列的潜热数据时,一定要注意所研究的相变是在已有报告的表列值的温度下进行的。但是中等程度的压力变化可以不考虑。

表列的潜热值,如本书附录B-3和化学工程师手册第3-

110页至3-116页上各表所列的一般都应用于正常沸点、正常熔点、正常升华点时的物质,所谓正常是指压力为1 atm。这些量称之为标准相变热。

例9-4-1 汽化热

要用多少千瓦的加热速率传给处于正常沸点和液体甲醇蒸汽,才能产生1500g/min的饱和甲醇蒸气?

解 由附录B-3查得 $T_b = 64.7^\circ\text{C}$ 时 $\Delta\hat{H}_v = 35.3\text{kJ/mol}$ 。忽略位能和动能变化的能量衡算式为:

$$Q = \Delta H = n\Delta\hat{H}_v$$

$$Q = \frac{1500\text{g}}{\text{min}} \frac{1\text{mol}}{32.0\text{gCH}_3\text{OH}} \left| \frac{35.3\text{kJ}}{\text{mol}} \right| \frac{1\text{min}}{60\text{s}} \left| \frac{1\text{kW}}{1\text{kJ/s}} \right|$$

$$= 27.6\text{kW}$$

相变常常会在潜热表格温度以外的温度产生。遇到这种情况时,就必须选择一个假想的途径,以便利用现有的数据。

例如,假定一种物质在 130°C 等温汽化,但是只有 80°C 时的汽化热可用。那末从 130°C 液体到同温度蒸汽的过程途径,就要专门选一个包括 80°C 等温汽化步骤的过程途径,即先将液体从 130°C 冷至 80°C ,液体在 80°C 汽化,然后再将蒸气加热回升到 130°C 。把每一个焓变加起来就得到给定过程的焓变。(按照定义,算得的值即为 130°C 时的汽化潜热。)

例9-4-2 汽化与加热

每小时100mol 25°C 、7bar的液体正己烷,恒压汽化并加热至 300°C 。忽略压力对焓的影响,估算供热速率。

解 由能量衡算可得

$$Q = \Delta H (W = \Delta E_k = \Delta E_p = 0)$$

因此算出 ΔH 后即可得到所求的 Q 值。

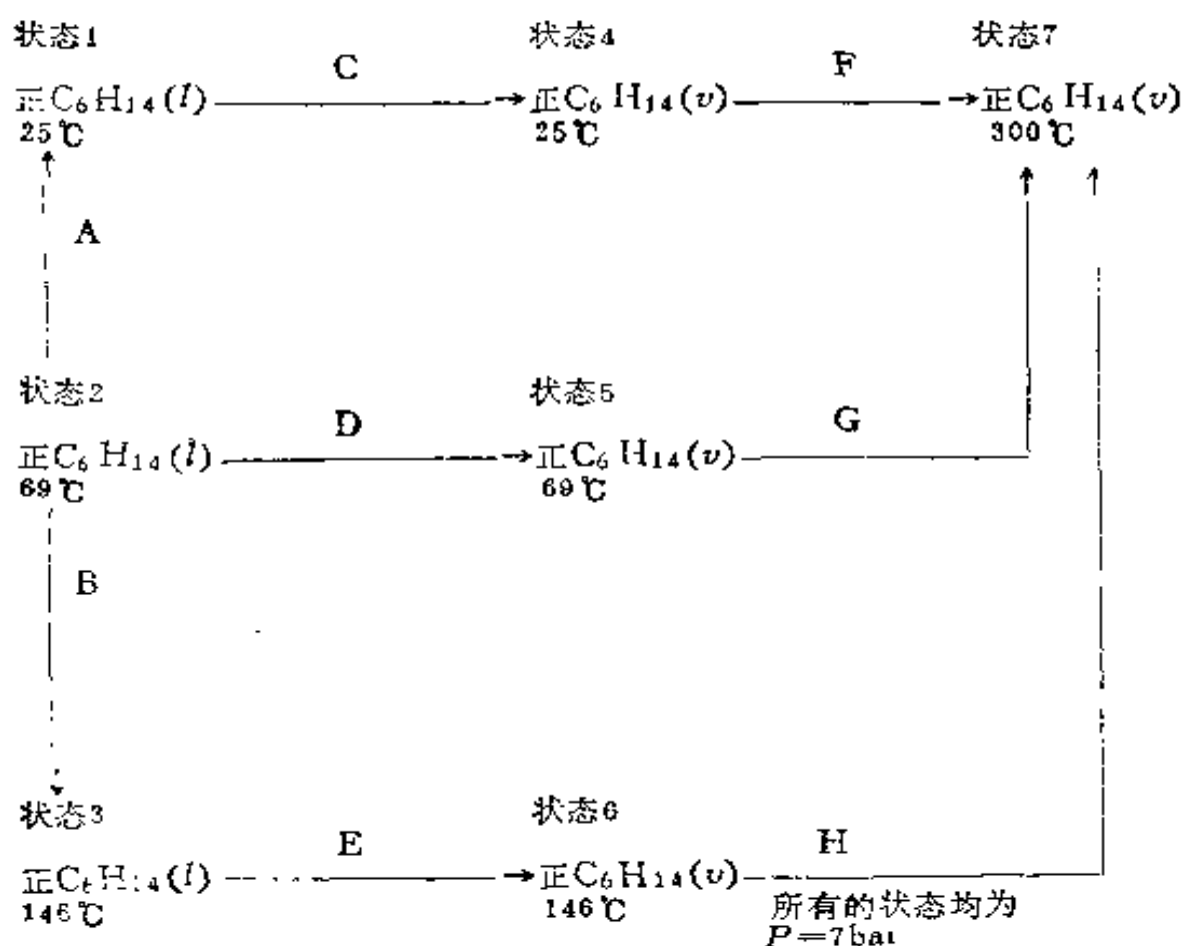
由图7-1-4,正己烷的蒸气压为7bar(104psi)时的温度

约为 295°F (146°C)，因此，这就是实际发生气化的温度。由本书附录B-3查得正己烷正常沸点时的 $\Delta \hat{H}_v$ 值为

$$\Delta \hat{H}_v = 28.85 \text{ kJ/mol} (69^{\circ}\text{C})$$

因此就得找到一条途径，使己烷在 69°C 从液体成为蒸气，而不是在实际气化温度 146°C 汽化的途径。

正如前而所指出的，过程的焓变可根据简便的途径来确定，只要所选的途径初态和终态与过程的初态和终态一致即可。下图表示从 25°C 液体己烷到 300°C 己烷蒸气的几条可能的途径。



如果我们已知 146°C 时的 $\Delta \hat{H}_v$ ，即可按ABEH途径(即

$\Delta P \hat{V}$ 代入到能量衡算式中去。对于象熔化这类只涉及液固相的相变, \hat{V} 的变化与 \hat{H} 的变化相比常可略去不计, 因而

$$\Delta \hat{U}_m \approx \Delta \hat{H}_m$$

对于汽化过程来说, 汽相的 $P \hat{V}$ (如将气体看作理想气体, 等于 RT) 一般比液体的 $P \hat{V}$ 大几个数量级, 所以 $\Delta PV \approx RT$, 且

$$\Delta \hat{U}_v \approx \Delta \hat{H}_v - RT$$

思考题

1. 如果已有 100°C 、 1atm 的汽化热数据, 能否用来估算 100°C 、 2atm 汽化过程的焓变? 用于 200°C 、 1atm 的汽化过程呢?

2. 75°C 、 1atm 的纯液体及其蒸气的焓分别为 100J/mol 和 1000J/mol 。这两个数据均是相对 0°C 液体而言的。问:

(a) 0°C 液体的焓是多少?

(b) 75°C 的汽化热是多少?

(c) 如果已有液体及其蒸气的热容数据, 如将 100mol 、 400°C 的蒸气冷却并冷凝成 25°C 液体, 应按什么样的途径计算焓变?

3. 556K 时氯化锌的熔化热为 $\Delta \hat{H}_m = 5500\text{cal/mol}$, 该物质 1000K 时的气化热为 $\Delta \hat{H}_v = 28710\text{cal/mol}$ 。估算 ZnCl_2 的 $\Delta \hat{U}_m(556\text{K})$ 和 $\Delta \hat{U}_v(1000\text{K})$ 。(按 $R = 2\text{cal/mol}\cdot\text{K}$)

9-4b 潜热的估算和关联式

Reid、Prausnitz 和 Sherwood 在他们所著的 *Properties of Gases and Liquids* 一书中综述了确定气化潜热、熔

化潜热和升华潜热的方法。潜热估算方法载于化学工程师手册的第3-238页和3-239页上。现将这些参考书上的方法综合介绍如下。

一种简单的估算标准气化热（即正常沸点时的 $\Delta \hat{H}_v$ ）的公式为特鲁顿法则，即：

$$\Delta \hat{H}_v (\text{kJ/mol}) \approx 0.088 T_b (\text{K}) \quad (\text{非极性液体}) \quad (9-4-3)$$

$$\Delta \hat{H}_v (\text{kJ/mol}) \approx 0.109 T_b (\text{K}) \quad (\text{水, 分子量低的醇类})$$

式中 T_b 为液体的正常沸点。特鲁顿法则估算的 $\Delta \hat{H}_v$ ，精确度在30%以内。另一个精确度约为2%的是陈氏公式：

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H}_v (\text{kJ/mol}) \\ = \frac{T_b [0.0331 (T_b/T_c) - 0.0327 + 0.0297 \lg P_c]}{1.07 - (T_b/T_c)} \end{aligned} \quad (9-4-4)$$

式中 T_b 为正常沸点， T_c 为临界温度，单位均为K， P_c 为临界压力(atm)。

一种估算标准熔化热的公式为

$$\Delta \hat{H}_m (\text{J/mol}) \begin{cases} \approx 9.2 T_m (\text{K}) (\text{金属元素}) \\ \approx 25 T_m (\text{K}) (\text{无机化合物}) \\ \approx 50 T_m (\text{K}) (\text{有机化合物}) \end{cases} \quad (9-4-5)$$

汽化潜热可以根据蒸气压数据用克劳修斯-克拉贝隆方程估算(这个方程已在7-1b节中讨论过了)，即

$$\ln p^* = - \frac{\Delta \hat{H}_v}{RT} + B \quad (9-4-6)$$

如果在蒸气压数据所覆盖的温度范围内， $\Delta \hat{H}_v$ 恒定不变，汽化潜热可由 $\ln p^*$ 对 $1/T$ 作图求得。(见例7-1-1)

有很多情况，汽化潜热随温度而显著变化，这时，式(9-4-6)就不能用，必须用克拉贝隆方程(式9-4-6据此推得)：

$$\frac{dp^*}{dT} = \frac{\Delta \hat{H}_v}{T(\hat{V}_g - \hat{V}_l)} \quad (9-4-7)$$

式中 (dp^*/dT) 为蒸气压-温度曲线在温度 T 处的斜率, $\Delta \hat{H}_v$ 、 \hat{V}_g 、 \hat{V}_l 分别为汽化热、气体和液体在同温度下的比摩尔容积。低压和中压时 $\hat{V}_g \gg \hat{V}_l$, 用理想气体定律将 \hat{V}_g 代入式(9-4-7), 删掉 \hat{V}_l 即得:

$$\frac{d \ln p^*}{dT} = \frac{\Delta \hat{H}_v}{RT^2} \quad (9-4-8)$$

温度 T 时的汽化热即可用 $\ln p^*-T$ 图由蒸气压数据来估算, 即曲线上某温度点的切线斜率, 就是该温度的 $(d \ln p^*/dT)$, 解式(9-4-8)求出 $\Delta \hat{H}_v$ 。斜率可由图解法求, 也可由几种数值差分法求, 这类方法在各种数值分析的教科书中有叙述。

9-4a节中介绍了根据一个温度的已知汽化潜热计算另一温度的汽化潜热的方法。方法虽精确, 但很花时间, 而且所需的热容数据可能并不刚好适合于你计算的物质。韦申关联式是一种由已知 T_1 的 $\Delta \hat{H}_v$, 估算 T_2 的 $\Delta \hat{H}_v$ 的近似法, 韦申关联式为:

$$\Delta \hat{H}_v(T_2) = \Delta \hat{H}_v(T_1) \left(\frac{T_c - T_2}{T_c - T_1} \right)^{0.38} \quad (9-4-9)$$

式中 T_c 为物质的临界温度。

例9-4-3 气化热的估算

甲醇的正常沸点为337.9K, 临界温度为513.2K, 估算甲醇在200℃时的气化热。

解 首先用特鲁顿法则估算正常沸点时的 $\Delta \hat{H}_v$, 然后由韦申关联式根据 $\Delta \hat{H}_v(337.9\text{K})$ 估算 $\Delta \hat{H}_v(437\text{K})$ 。

特鲁顿法则: $\Delta \hat{H}_v(337.9\text{K}) = (0.109)(337.9) = 36.8 \text{ kJ/mol}$, (真实值为35.3kJ/mol, 由陈氏方程得37.2kJ/mol,

所以在这种特有的情况下,特鲁顿法则的结果反倒更好些。)

韦申关联式:应用特鲁顿法则估算出的 $\Delta \hat{H}_v$,

$$\Delta \hat{H}_v (473\text{K}) = 36.8 \left(\frac{513.2 - 473}{513.2 - 337.9} \right)^{0.38} \\ = 21.0\text{kJ/mol}, \text{精确值为} 19.8\text{kJ/mol}.$$

思考题

在下列各种情况下,如何估算纯烃正常沸点时的 $\Delta \hat{H}_v$?

(a)只知道正常沸点。

(b)已知正常沸点和临界参数。

(c)有若干个蒸气压数据,其范围包括 $p^* = 1\text{atm}$,而且 p^*-T 的半对数图是一条直线。

(d)同(c),但图形是一条曲线。

(e)已知除 T_b 以外的温度时的 $\Delta \hat{H}_v$,不知道该物质气相和液相时的热容。

(f)同(e),但热容已知。

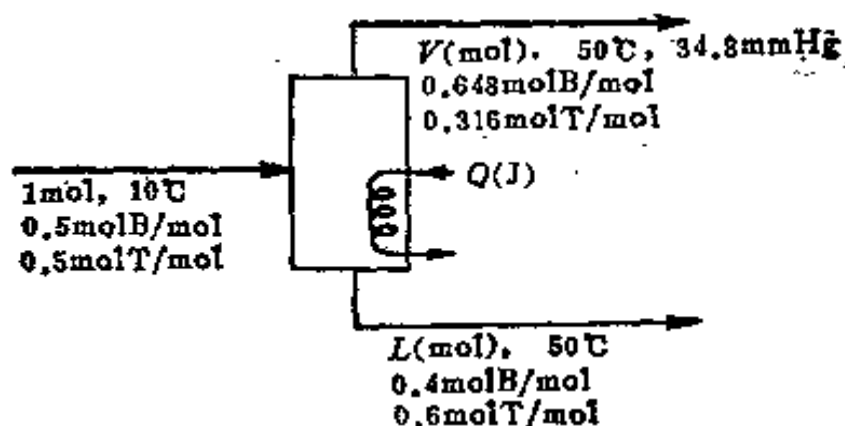
9-4c 带相变过程的能量衡算

当过程中的组分有两个相,作能量衡算时,应选相和温度都已规定的那个组分作为参考条件,再计算相对于这个条件下的所有过程流股中各组分的比焓。如果这种物质在参考态时为液体,在过程流股中是蒸气, \hat{H} 可按9-4a节的方法计算,即:使液体从参考温度转变到 $\Delta \hat{H}_v$ 已知的温度,将液体汽化,蒸气又回到流股温度,然后将这三步的各个焓加起来。

例9-4-4 混合物的部分汽化

苯(B)和甲苯(T)的等摩尔混合液,温度为 10°C ,连续加入一容器,在器内混合物被加热到 50°C ,压力为 34.8mmHg 。液体产物含 $40\text{mol}\% \text{B}$,汽相产物含 $68.4\text{mol}\% \text{B}$ 。每摩尔混合物应传递多少热量?

解 基准: 1mol 进料



首先由物料衡算求 V 和 L ,然后由能量衡算求 Q 。前提是忽略压力对比焓的影响。

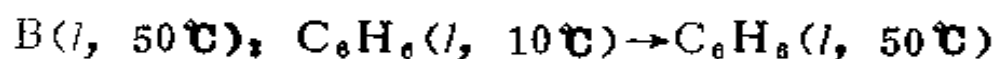
$$\left. \begin{array}{l} \text{总物料衡算: } 1 = V + L \\ \text{苯衡算: } 0.5 = 0.684V + 0.4L \end{array} \right\} \begin{array}{l} V = 0.352\text{mol} \\ L = 0.684\text{mol} \end{array}$$

能量衡算式的形式为 $Q = \Delta H$ 。如忽略混合焓,每个流股的总焓等于该股各组分之和,此过程的焓表如下所示:

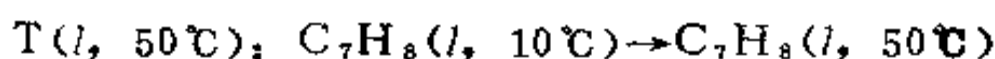
参考态: $\text{B}(l, 10^{\circ}\text{C}), \text{T}(v, 10^{\circ}\text{C})$

物 质	n 进	\widehat{H} 进	v 出	\widehat{H} 出	
B(l)	0.5	0	0.259	5332	
T(l)	0.5	0	0.389	6340	$v: \text{mol}$
B(v)	—	—	0.241	37520	$\widehat{H}: \text{J/mol}$
T(v)	—	—	0.111	42930	

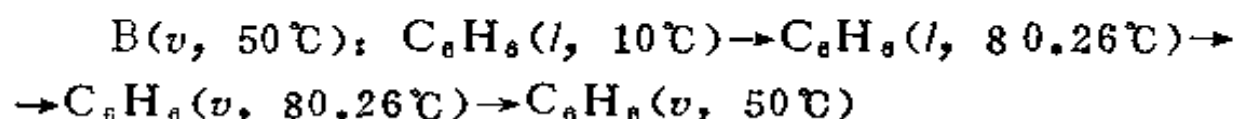
$n_{\text{出}}$ 值根据出口流股中已知的苯、甲苯的摩尔分率和算出的 V 、 L 求得。两者的进口焓均为零，因为进口条件就是所选的参考条件。计算出口焓所需的热容和潜热值由附录B-2和B-3查得。



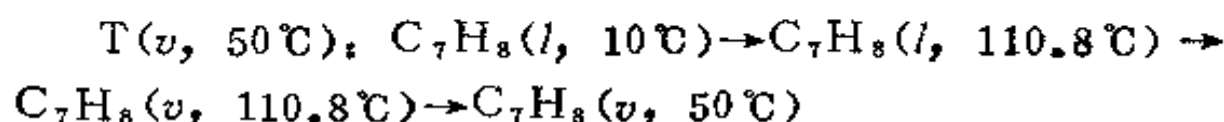
$$\Delta \hat{H} = \int_{10}^{50} (C_p)_{C_6H_6(l)} dT = 5332 \text{ J/mol}$$



$$\Delta \hat{H} = \int_{10}^{50} (C_p)_{C_7H_8(l)} dT = 6340 \text{ J/mol}$$



$$\Delta \hat{H} = \int_{10}^{80.26} (C_p)_{C_6H_6(l)} dT + \Delta \hat{H}_v(80.26^{\circ}\text{C}) + \\ \int_{80.26}^{50} (C_p)_{C_6H_6(v)} dT = 37520 \text{ J/mol}$$



$$\Delta \hat{H} = \int_{10}^{110.8} (C_p)_{C_7H_8(l)} dT + \Delta \hat{H}_v(110.8^{\circ}\text{C}) + \\ \int_{110.8}^{50} (C_p)_{C_7H_8(v)} dT = 42930 \text{ J/mol}$$

能量衡算

$$Q = \Delta H = \sum n_{\text{出}} \hat{H}_{\text{出}} - \sum n_{\text{进}} \hat{H}_{\text{进}} \\ Q = 17660 \text{ J}$$

9-4d 空气湿度图

在空气湿度图(或湿度图)上,把一种气-汽混合物的几种性质作成交叉曲线图。使得大量的物理性质数据简单明了地

汇集起来。这些图中最常用的一种是空气-水体系在1atm 的图它广泛地应用于增湿、干燥和空气调节等过程的研究。

一种用SI制的空气-水体系1atm空气湿度图示于图 9-4-1。第二张图用美国工程制，如图9-4-2所示。一种湿度覆盖范围很广的图载于化学工程师手册的第20-6页上。

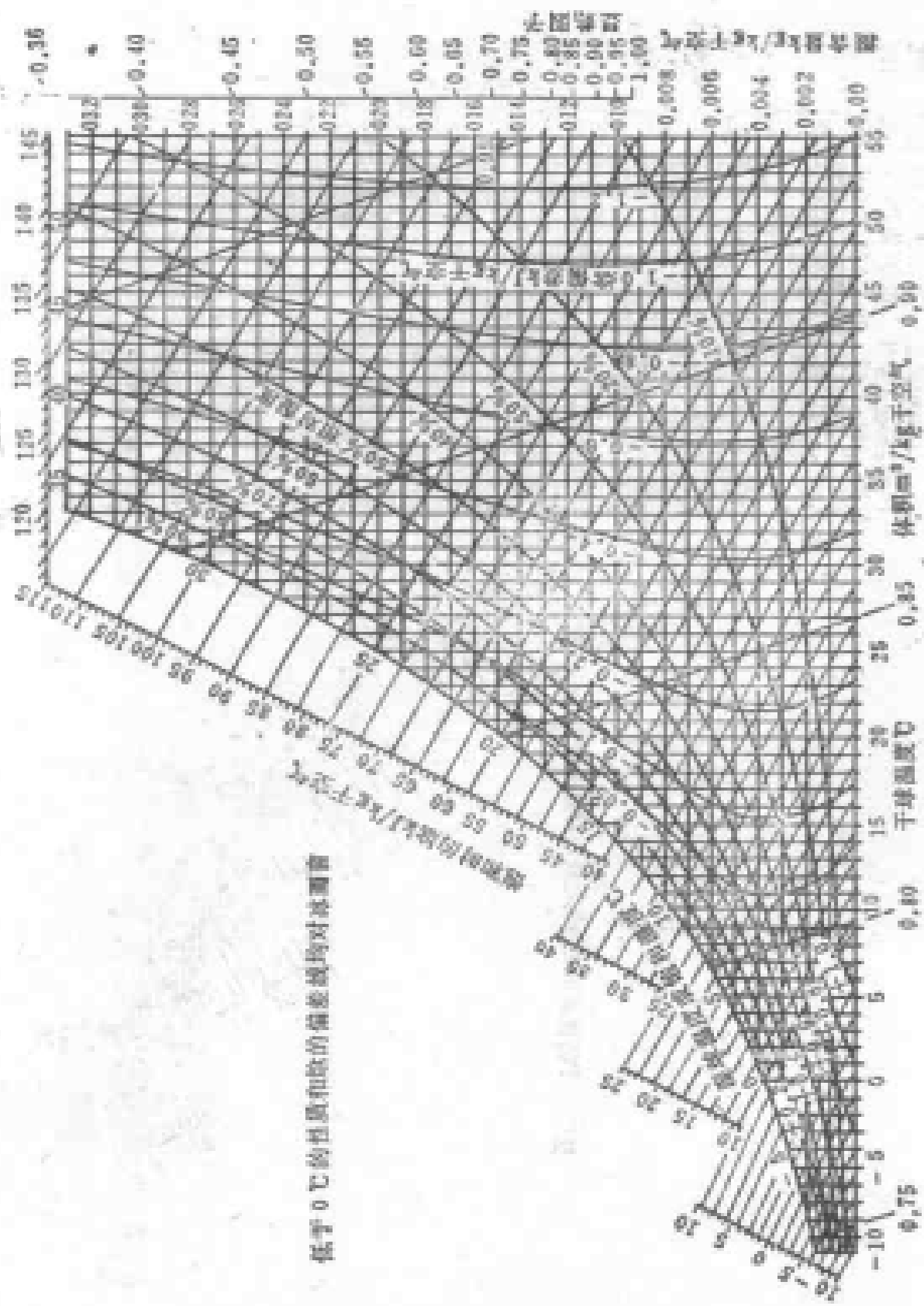
空气湿度图的纵坐标为湿空气的绝对湿度，或水气对于空气的质量比。知道了这个量以后，很容易将它换算成空气中水的质量分率，或水对空气的摩尔比或水的摩尔分率。图中有表示湿空气相对湿度 $[p_{H_2O}/p_{H_2O}^*(T)]$ 的曲线。相对湿度为100%的曲线称为饱和曲线。

空气湿度图的横坐标为干球温度，就是第三章中讨论过的用各种测温装置(其中包括普通温度计)所测得的温度。图中还有另外的温度即湿球温度，(这个温度按其测定的方式定名得很贴切。)

设有一种湿的多孔物料(如灯芯带)裹住温度计球的四周。如果温度计置于不饱和湿空气流中，并使灯芯带保持湿润，水分从灯芯带蒸发造成温度计球的热量散失，引起球的温度下降，因而温度计读数也下降。最终，球温稳定不变，这时温度计的读数就是湿空气的湿球温度。

气-汽混合物的湿球温度可作为混合物湿度的度量。当气体饱和时，水分不能从球上蒸发，湿球温度与干球温度相等。气体湿度愈低，这两个温度的差愈大。

在刚才描述的实验中，如初始条件(湿度和干球温度)使得单个湿球温度点落在湿度图上的一条线上，这条线称为等湿球温度线。空气-水1atm的等湿球温度线示于图9-4-1 和9-4-2，这是一条斜率为负的直线。某条线相当的 $T_{\text{湿球}}$ 可由这条线与饱和线的交点查得。



低于 0℃ 的性质和除的焓能线均对冰面而言

图9-4-1 空气湿度图(SI制)

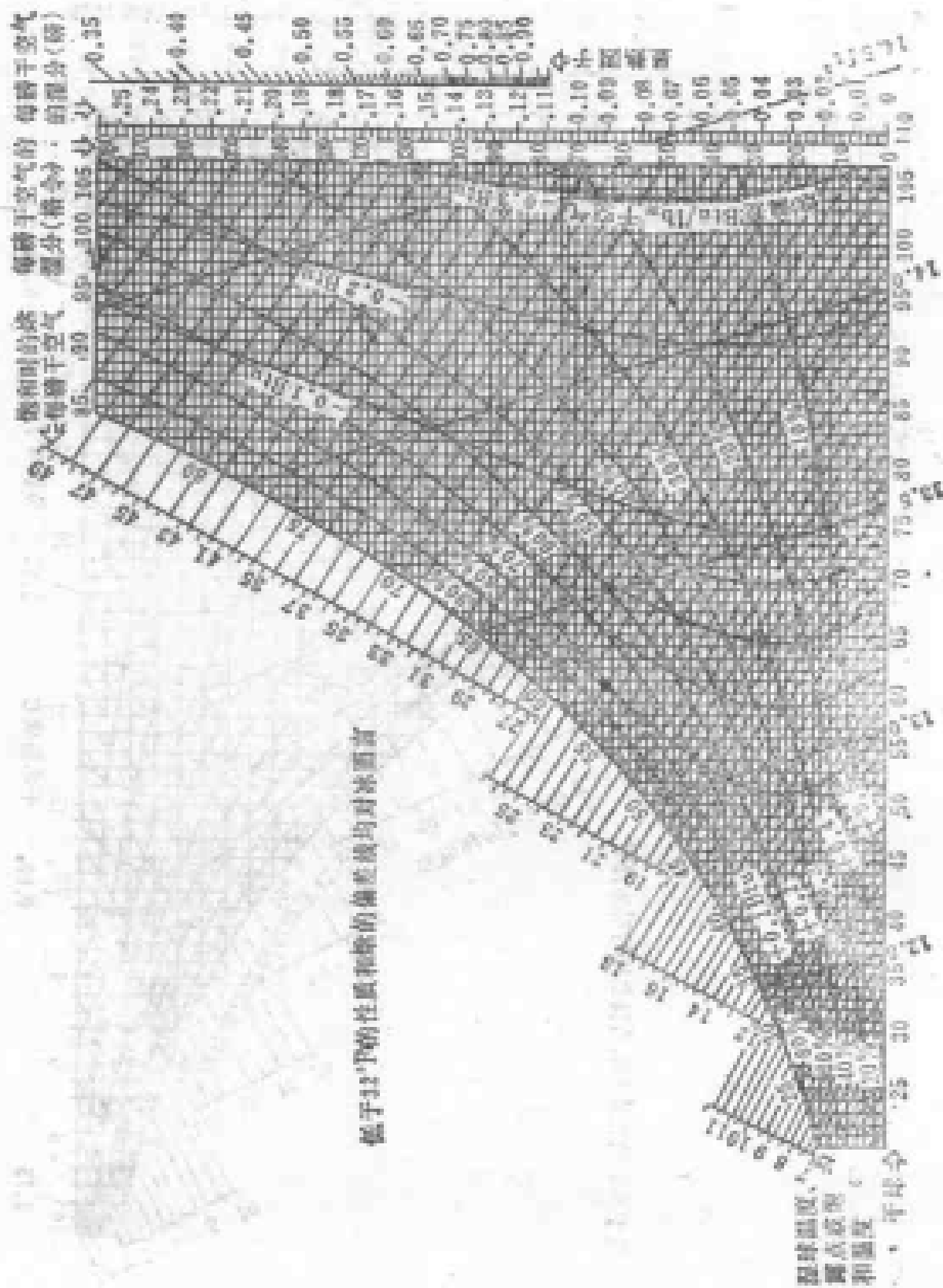


图9-4-2 空气湿度图(美国工程制)

~~表示空气湿容积的线也示于湿度图上。注意 \hat{V}_H 单位为~~
(m^3 湿空气)/(kg干空气)；如果要确定一定质量湿空气的容积，需首先根据已知的绝对湿度定出相应的干空气质量，再将此质量乘上 \hat{V}_H 。

图9-4-1和图9-4-2的另一个变量是空气的比焓，单位为kJ/kg干空气，它的值是相对于0℃、1atm液体水和同条件干空气而言的。查饱和空气的比焓时，可在图9-4-1上将等湿球温度线延长到饱和线上面的斜线标度尺上。计算不饱和空气的 \hat{H} 值时，可先查出饱和空气的 \hat{H} ，加上焓偏差，焓偏差由图中的焓偏差曲线查得。（见例9-4-5）

绘制空气湿度图的依据是吉布斯相律（见7-3a节），按照相律，当规定体系的一定数量的强度变量（如温度、压力、比容、比焓、组分的质量分率或摩尔分率等），其余的强度变量数就自动地固定了。湿空气包含一个相和两个组分*，因此由式（7-2-1），自由度数目为

$$F = 2 + 2 - 1 = 3$$

当规定三个强度变量后，所有其它的体系性质就固定了。如果规定了体系的压力，则所有其它性质均可绘于二维图上，如图9-4-1和9-4-2所示。

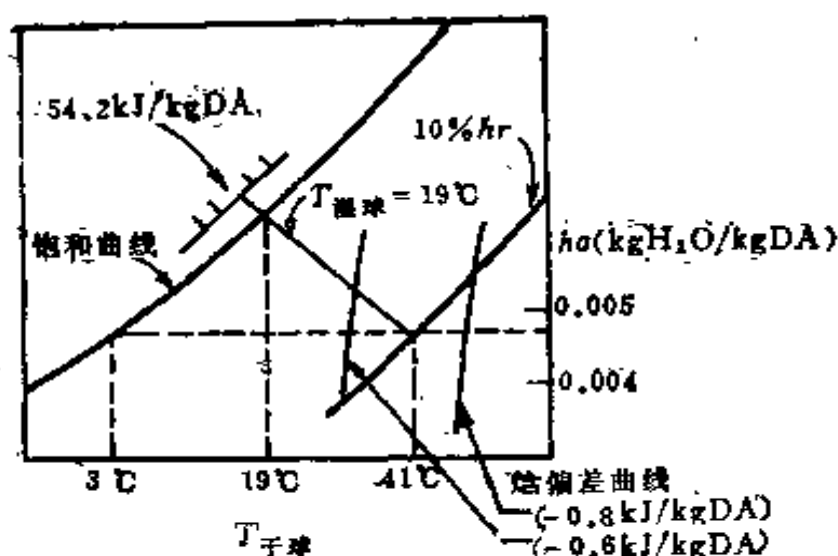
例9-4-5 空气湿度图

用空气湿度图确定(a)湿空气的空气为41℃，相对湿度为10%时的绝对湿度、湿球温度、湿容积、露点、比焓。(b)在这些条件下，150 m^3 空气中的水气量。

解 下面是空气湿度图（图9-4-1）的示意图，表示了已知

* 由于干空气的组分不冷凝，且有一固定的比例，所以在湿度计算中将干空气看成是单独的一种物质（用DA表示）。

的空气状态:



(a)从图中查得,

$h_a \approx 0.048 \text{ kg H}_2\text{O/kg DA}$; $T_{\text{湿球}} = 19^\circ\text{C}$, $\hat{V} (\text{m}^3/\text{kg DA}) \approx 0.895$ (这条曲线图中没有表示)

露点是已知湿含量的空气在相同

的总压下 (1 atm) 饱和时的温度。因此位于水平的等绝对湿度线 ($h_a \approx 0.0048$) 和饱和曲线的交点上, 即

$$T_{\text{露点}} = 3^\circ\text{C}$$

$T_{\text{湿球}} = 19^\circ\text{C}$ 时, 饱和空气的比焓为 54.2 kJ/kg DA 。因此干球温度 41°C 和相对湿度 10% 的点大约落于焓偏差曲线上 -0.6 kJ/kg 和 -0.8 kJ/kg 的中点, \hat{H} 即可计算如下:

$$\hat{H} = (54.2 - 0.7) \text{ kJ/kg DA} = 53.5 \text{ kJ/kg DA}$$

(b) 湿空气的摩尔数

由图 9-4-1 查得, 空气的湿容积为 $0.897 \text{ m}^3/\text{kg DA}$, 因此

$$\frac{150 \text{ m}^3 \{ 1.00 \text{ kg DA} \}}{0.897 \text{ m}^3} \left\{ \frac{0.0048 \text{ kg H}_2\text{O}}{1.00 \text{ kg DA}} \right\} = 0.803 \text{ kg H}_2\text{O}$$

空气湿度图可很简便地用于解恒压空气-水体系的物料和能量衡算问题, 但精确度有些下降。计算时, 要注意以下各点:

1. 当湿空气在高于露点的温度时加热或冷却, 相当于在空气湿度图作水平移动。图的纵坐标为比值 ($\text{kg H}_2\text{O} / \text{kg 干}$

空气),只要不发生冷凝,这个比值就不会改变。

2. 如果过热湿空气在1atm冷却,从体系的状态沿水平的途径向图的左面移动,一直到达饱和曲线(露点);然后,气相沿饱和曲线移动。

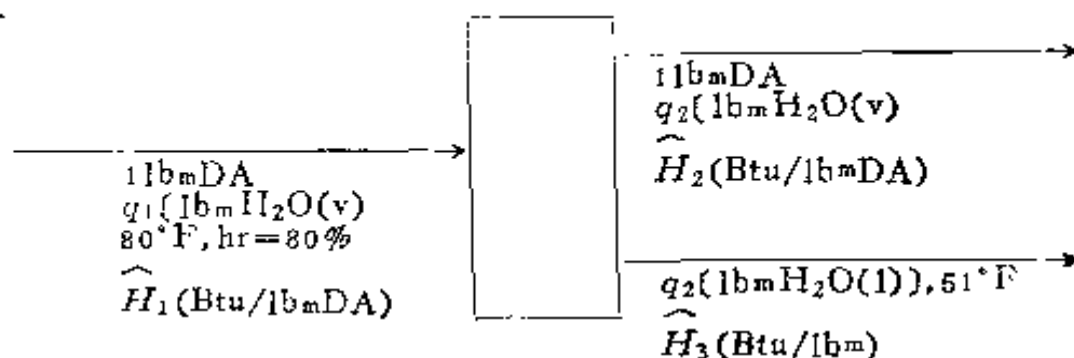
3. 由于作湿度图时用的质量比值($\text{kgH}_2\text{O}/\text{kg干空气}$),而不是水的摩尔分率,因此用湿度图解题时,常将一定数量的进料干空气或产物干空气作为计算的基准。

例9-4-6 空气调节器中的物料衡算和能量衡算

将 80°F 和80%相对湿度的空气,于1atm等压冷却至 51°F 。用湿度图计算冷凝的水分率,和输送 $1000\text{ft}^3/\text{min}$ 的终态湿空气的移热速率。

解 首先将相当于 80°F 相对湿度80%的点标于图9-4-2。向左水平移动到饱和线,知露点为 73°F ,因此最终干球温度为 51°F 的气相状态必位于饱和线上。

基准: 1lb_m 干空气(DA)。(值设基准时,我们暂先不顾规定的出口体积流率,用假设的基准将过程衡算后,再放大到出口流率 $1000\text{ft}^3/\text{min}$ 。)



注意在标出口气体流股符号时,是要方便作干空气的衡算。

第1点

$$\left. \begin{array}{l} 80^\circ\text{F} \\ 80\% \text{ RH} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{由图9-4-2}} \left\{ \begin{array}{l} h_s = 0.018 \text{ lb}_m \text{H}_2\text{O} / \text{lb}_m \text{DA} \\ \hat{H}_1 = 38.8 \text{ Btu} / \text{lb}_m \text{DA} \end{array} \right.$$

$$q_1 = \frac{1 \text{ lb DA}}{1} \cdot \frac{0.018 \text{ lb H}_2\text{O}}{1 \text{ lb DA}} = 0.018 \text{ lb}_m \text{H}_2\text{O}$$

第2点

$$\left. \begin{array}{l} 51^\circ\text{F} \\ \text{饱和线} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{由图9-4-2}} \begin{array}{l} h_a = 0.0079 \text{ lb}_m \text{H}_2\text{O} / \text{lb DA} \\ \hat{H}_2 = 20.9 \text{ Btu} / \text{lb}_m \text{DA} \end{array}$$

$$q_2 = \frac{1 \text{ lb DA}}{1} \cdot \frac{0.0079 \text{ lb H}_2\text{O}}{1 \text{ lb DA}} = 0.0079 \text{ lb}_m \text{H}_2\text{O}$$

作水衡算

$$q_1 = q_2 + q_3$$

$$\text{因 } q_1 = 0.018 \text{ lb}_m, \quad q_2 = 0.0079 \text{ lb}_m,$$

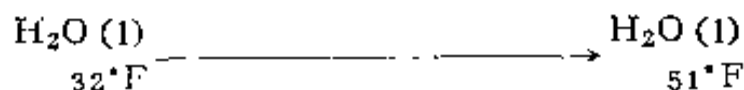
$$q_3 = 0.010 \text{ lb H}_2\text{O 冷凝}$$

被冷凝水的分率

$$\frac{0.010 \text{ lb 冷凝}}{0.018 \text{ lb 加入}} = 0.555$$

冷凝液的焓

由于图9-3-2的参考态是32°F液体水，所以必须用同样的条件计算 \hat{H}_3 。



$$\begin{aligned} \Delta \hat{H} &= \hat{H}_3 = 1.0 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m \cdot ^\circ\text{F}} (51^\circ\text{F} - 32^\circ\text{F}) \\ &= 19.0 \text{ Btu} / \text{lb H}_2\text{O} \end{aligned}$$

能量衡算

$$\begin{aligned} Q = \Delta H &= \frac{1 \text{ lb DA}}{1} \cdot \frac{20.9 \text{ Btu}}{1 \text{ lb DA}} + \frac{0.010 \text{ lb}_m \text{H}_2\text{O (l)}}{1} \\ &\quad - \frac{19.0 \text{ Btu}}{1 \text{ lb}_m \text{H}_2\text{O}} - \frac{1 \text{ lb DA}}{1} \cdot \frac{38.8 \text{ Btu}}{1 \text{ lb}_m \text{DA}} = -17.7 \text{ Btu} \end{aligned}$$

(留心观察计算中的单位)

为计算输送1000ft³/min空气所需冷量，需先确定相当

于假设的基准,所输送空气的体积,然后再将算得的 Q 值用比值 $(1000\text{ft}^3/\text{min})/(V_{\text{基准}})$ 换算。从湿度图上查得 51°F 饱和空气湿度为

$$\hat{V}_H = 14.0\text{ft}^3/\text{lb}_m\text{DA}$$

$$V_{\text{基准}} = \frac{1\text{ lb}_m\text{DA}}{1\text{ lb}_m\text{DA}} \left| \frac{14.0\text{ft}^3}{1\text{ lb}_m\text{DA}} \right| = 14.0\text{ft}^3$$

$$Q = \frac{-17.7\text{Btu}}{14.0\text{ft}^3} \left| \frac{1000\text{ft}^3/\text{min}}{14.0\text{ft}^3} \right| = -1265\text{Btu}/\text{min}$$

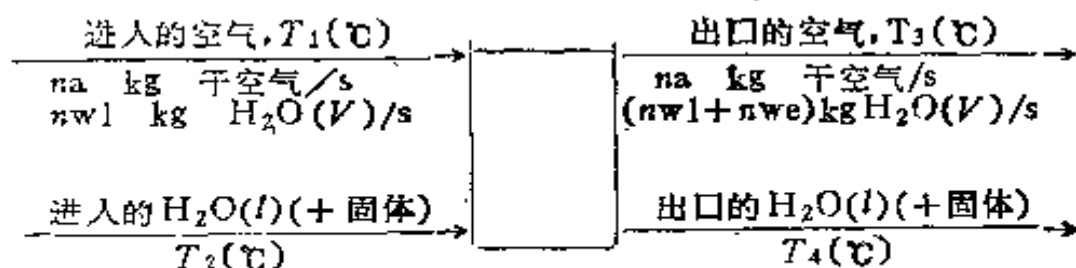
思考题

空气在 25°C 和 1atm 时的相对湿度为 20% ,用空气湿度图估算空气的绝对湿度、湿球温度、露点、湿容积和空气的比焓。

9-4e 绝热增湿

干燥和增湿操作都有将液体蒸发成气-汽混合物的过程,这些操作常在绝热下进行。即液体蒸发的潜热由气体冷却时失去的显热供应。

图9-4-3为绝热干燥过程的流程图,热的湿空气流与湿固体接触,同固体一起进入的水中有 n_{we} (kg/s)被蒸发。如果不包括固体,这是一个空气的增湿过程,而不是固体的干燥过程,但仍可用以下的讨论。



题9-4-3 绝热干燥或增湿过程流程图

我们可用已知的热容和水的汽化热表示该股组分的焓, 并列、求解装置的物料衡算和能量衡算, 以决定未知流股的温度和湿度。这往往是一种直观的但是麻烦的方法, 但如果作一些简单的假设, 借助空气湿度图可使计算变得很容易。

这些假设是:

1. 在通常的过程条件下, $(C_p)_{\text{空气}}$ 、 $(C_p)_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $(\Delta \hat{H}_v)_{\text{H}_2\text{O}}$ 均与温度无关。

2. 未汽化的液体水和固体(如果有固体的话)从 T_1 至 T_3 的焓变, 与空气和汽化的水的焓变相比, 可以忽略。

3. 液体水从 T_1 升至 T_3 所需的显热与水的汽化热相比, 可以忽略。

如果图9-4-3过程的能量衡算式写成 $\Delta H = 0$, 并作了这三点假设, 则简化后的方程变成

$$n_a (C_p)_{\text{空气}} (T_3 - T_1) + n_{we} (C_p)_{\text{H}_2\text{O}(g)} (T_3 - T_1) + n_{we} (\Delta \hat{H}_v)_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

$$\frac{n_{we}}{n_a} = \frac{1}{(\Delta \hat{H}_v)_{\text{H}_2\text{O}}} \left[(C_p)_{\text{空气}} + \frac{n_{we}}{n_a} (C_p)_{\text{H}_2\text{O}(g)} \right] \cdot (T_1 - T_3) \quad (9-4-10)$$

今如规定进口空气的温度为 T_1 , 绝对湿度为 n_{we}/n_a , 则进口空气的状态则可在湿度图上定出。如另外规定出口空气温度 $T_3 (< T_1)$, 则可由式(9-4-10)计算 n_{we}/n_a , 由此可算出出口空气的绝对湿度 $(n_{we} + n_{wl})/n_{a0}$ 。

用这个方法确定的出口温度和湿度, 在空气湿度图上可用一个点表示。如假定一个较低的 T_3 , 将算出一个较高的出口湿度, 得到湿度图上的另一点。与规定的 T_1 和 n_{we}/n_a 相对应的所有点, 在图上定出一条曲线, 称为绝热饱和曲线。

如果这三个规定的假设成立, 空气经绝热增湿后的最后

状态，在湿度图上必位于通过进口状态的绝热饱和曲线上。

如果出口温度 T_2 足够低，空气被水饱和，对应此条件的温度称为绝热饱和温度，可由绝热饱和曲线与100%相对湿度曲线的交点查得。

对于大多数体系来说，除了图9-4-1和图9-4-2上许多组曲线外，还有一组绝热饱和曲线。（比如在化学工程师手册的图20-12至图20-14）但是对于1atm时的空气-水体系来说，经过一已知状态的绝热饱和曲线与经过该状态的等湿球温度线相重合，所以 $T_{as} = T_{wb}$ 。（ T_{as} 为绝热饱和温度， T_{wb} 为湿球温度）

现在把利用空气湿度图作空气-水体系的绝热增湿计算的方法综合如下：

1. 设液体水和固体的显热变化与水的汽化热相比可以忽略。如果水的温度变化相当大，就不要用湿度图而应列出并求解完整的能量衡算方程。

2. 将空气的初态标在图上，再由经过初态的等湿球温度线标出终态，然后进行所需要的物料和能量衡算。

例9-4-7 绝热增湿

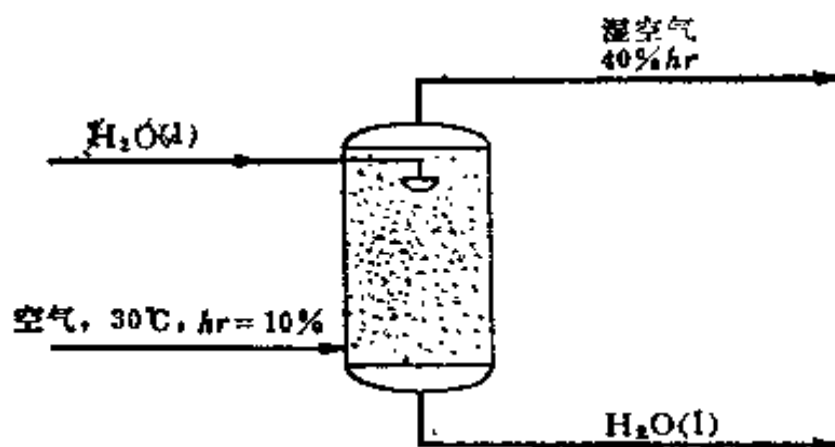
30℃和相对湿度10%的空气流在绝热喷淋塔中增湿，塔的操作压力为 $P \approx 1\text{atm}$ 。出口空气的相对湿度为40%。

(a) 确定进口空气的绝热湿度和绝热饱和温度。

(b) 利用湿度图，计算增湿1000kg/h的进口空气，应加入水的流率，出口空气的温度。

解 设液体在喷淋塔中的显热变化与水的汽化热相比可以忽略，所以空气可沿着湿度图上的绝热饱和曲线（即等温度线）变化。

(a) 由30℃，10%相对湿度的空气，查图9-4-1可得：



$$h_a = 0.0026 \text{ kg H}_2\text{O/kg DA}, T_{wb} = T_a = 13.2^\circ\text{C}$$

(b) 出口状态空气必位于 $T_{wb} = 13.2^\circ\text{C}$ 线上，由这条线与 $h_r = 40\%$ (h_r 为相对湿度) 曲线的交点，查得出口气体的绝对湿度为 $0.0063 \text{ kg H}_2\text{O/kg DA}$ 。进口(或出口)的干空气流率 m_{DA} 为：

$$\begin{aligned} m_{DA} &= (1000 \text{ kg 空气/h}) (1 \text{ kg DA} / 1.0026 \text{ kg 空气}) \\ &= 997.4 \text{ kg DA/h} \end{aligned}$$

需汽化的水量 m_{H_2O} 可由空气流中出口、进口水流率之差求得：

$$\begin{aligned} m_{H_2O} &= (997.4 \text{ kg DA/h}) (0.0063 - 0.0026) \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg DA}} \\ &= 3.7 \text{ kg H}_2\text{O/h} \end{aligned}$$

由图9-4-1查得出口温度为 21.2°C 。

思考题

1. (a) 在什么情况下，经绝热增湿的气体状态(温度和湿度)总沿着湿度图上唯一的一条曲线变化，而与进口液体温度无关？(b) 如果气体是空气，流体是水，那末这条曲线与湿球温度线是否重合？(c) 如果气体是氮气，液体是丙酮，该如

何？

2.26℃和相对湿度10%的空气，经绝热增湿。用图9-4-1确定空气的绝热饱和温度。如果出口空气的干球温度为14℃，求其绝热湿度、相对湿度和比焓。

9-5混合和溶解

当固体或气体溶于液体，或当两种液体混合时，原始物料的键被破坏，产品混合物或溶液中的相邻分子间形成新的键。由于伴随这些过程会有净吸收能量和放出能量，因而造成纯组分与混合物之间内能和焓的差别。

至此为止我们一直忽略这种效应，即假设混合物中物质的 \hat{H} 等于纯物质的 \hat{H} 。这种假设对于含有同类组分的气体混合物和液体混合物，例如直链烃类，是很符合的。但另外一些类型的混合过程和溶解过程，就会有显著的焓变。本节中我们要说明如何确定这种焓变并将其结合到能量衡算中去。

9-5a 溶解热和混合热

积分溶解热 $\Delta \hat{H}(T, n)$ 的定义是：1摩尔溶质（气体或固体）恒温下溶于 n 摩尔的某液体溶剂的焓变。随着 n 变大， $\Delta \hat{H}$ 趋于一极限值，称为无限稀释的溶解热。混合热与溶解热具有相同的含义，只是它指的是两种液体混合时的溶解热，而不是气体或固体溶于液体的溶解热。

在化学工程师手册的3-147页至3-149页上，有各种物质在水中的溶解热，温度有的是18℃，有的是“室温”即约为25

℃*。按照这些数据的使用说明,假设有2摩尔氰化钾(KCN)溶于400摩尔18℃的水。首先计算每摩尔溶质有多少摩尔的溶剂 n :

$$n = 400/2 = 200 \text{ mol H}_2\text{O/mol KCN}$$

$\Delta \hat{H}$ 值(18℃, $n=200$)从表中查得为 -3.0 kcal/mol (这里的mol是指每溶解1mol KCN)。因此总的焓变为

$$\Delta H = n \Delta \hat{H}_s = \frac{+3.0 \text{ kcal}}{\text{mol KCN}} \times 2 \text{ mol KCN} = +6.0 \text{ kcal}$$

表9-5-1 列有HCl(g)和NaOH(s)在水中的25℃总包溶解热的值,以及H₂SO₄(l)与水在25℃时的混合物。其它混合物的数据来源可见本书第八章末尾的参考书和化学工程师手册的第3-150页。

表9-5-1 25℃时的积分溶解热和积分混合热

$n(\text{mol H}_2\text{O/mol})$	$(\Delta \hat{H}_s)_{\text{HCl(g)}} \text{ kJ/mol HCl}$	$(\Delta \hat{H}_s)_{\text{NaOH(s)}} \text{ kJ/mol NaOH}$	$(\Delta \hat{H}_m)_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ kJ/mol H}_2\text{SO}_4$
0.5	—	—	-15.73
1	-26.22	—	-28.07
1.5	—	—	-36.93
2	-48.82	—	-41.92
3	-58.85	-28.87	-48.99
4	-61.20	-34.43	-54.06
5	-64.05	-37.74	-58.03
10	-69.49	-42.51	-67.03
20	-71.73	-42.84	—
25	—	—	-72.30

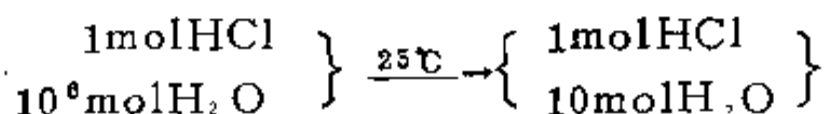
* 注意:手册中的溶解热数据均为负值 ($-\Delta \hat{H}_s$)

续表

n (mol H ₂ O/mol)	$(\Delta \hat{H}_s)_{\text{HCl}(g)}$ kJ/mol HCl	$(\Delta \hat{H}_s)_{\text{NaOH}(s)}$ kJ/mol NaOH	$(\Delta \hat{H}_m)_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ kJ/mol H ₂ SO ₄
30	-72.59	-42.72	—
40	-73.00	-42.59	—
50	-73.26	-42.51	-73.34
100	-73.85	-42.34	-73.97
200	-74.20	-42.26	—
500	-74.52	-42.38	-76.73
1000	-74.68	-42.47	-78.57
2000	-74.82	-42.55	—
5000	-74.93	-42.68	-84.43
10000	-74.99	-42.72	-87.07
50000	-75.08	-42.80	—
100000	-75.10	—	-93.64
500000	—	—	-95.31
∞	-75.14	-42.89	-96.19

表9-5-1 所载的这类溶解热可用来直接确定25℃溶液相对于该温度下的纯组分的比焓。另外一种常选用的基准条件是纯溶剂和25℃无限稀释的溶液。

例如,设有氯化氢水溶液,其 $n = 10 \text{ mol H}_2\text{O/mol HCl}$ 。由表9-5-1查得该溶液相对于25℃纯HCl(g)和H₂O(l)的比焓为 $\Delta \hat{H}(n=10) = -69.49 \text{ kJ/mol HCl}$ 。用另一种参考态,则相对于H₂O(l)和高度稀释的HCl溶液(例如为 $n = 10^6 \text{ mol H}_2\text{O/mol HCl}$)的焓就是过程的焓变,即



$$+ (10^9 - 10) \text{ mol } \text{H}_2\text{O}(l)$$

我们即可用任何一种适当的参考态来计算这个焓变，特别是可取 25°C $\text{HCl}(g)$ 和 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 作参考态。如选后者， $(10^9 - 10) \text{ mol}$ 纯水的 \hat{H} 等于零，因而过程的焓变即为

$$\begin{aligned}\Delta \hat{H} &= \Delta \hat{H}_f(n=10) - \Delta \hat{H}_f(n=\infty) \\ &= -69.49 + 75.14 = 5.65 \text{ kJ/mol HCl}\end{aligned}$$

总起来说，含有 $n \text{ mol H}_2\text{O/mol}$ 溶质的溶液的焓为

$$\hat{H}(\text{参考态: } 25^\circ\text{C 纯溶质和溶剂}) = \Delta \hat{H}_f(n) \quad (9-5-1)$$

$\hat{H}(\text{参考态: } 25^\circ\text{C 纯溶剂和无限稀释溶液})$

$$= \Delta \hat{H}_f(n) - \Delta \hat{H}_f(\infty) \quad (9-5-2)$$

思考题

溶质A在 25°C 水中的积分溶解热，当 $n = 10 \text{ mol H}_2\text{O/mol A}$ 时，为 -40 kJ/mol A ，当无限稀释时为 -63 kJ/mol A 。

(a) 相对于 i) 25°C 纯水和A, ii) 纯 H_2O 和A的无限稀释水溶液， $n = 10 \text{ mol H}_2\text{O/mol A}$ 时，A的水溶液的比焓 (kJ/mol A) 是多少？

(b) 如有 5 mol A 溶于 50 mol 、 25°C H_2O 中，会放出或吸收多少热量？(可认为本过程 $Q = \Delta H$)

(c) 如果将分题(b)制备的溶液倾入 25°C 大水槽中，会放出或吸收多少热量？

9-5b 溶解和混合过程的衡算

当要对包含生成、浓缩、稀释一种溶液的过程进行能量衡算时，要准备一张进出口焓表，将溶液看成是一种简单的物质，列表时应该用溶质的量或流率，比焓的单位应是 (能量)/(

mol溶质)。

如果过程中有溶质,则宜选用25℃(或别的 $\Delta \hat{H}$ 已知的温度)溶质和溶剂作为计算焓的基准,如果进口或出口的是稀溶液,则选无限稀释的溶液和纯溶剂作为基准比较好。

为了计算温度 $T \approx 25^\circ\text{C}$ 的溶液的焓,得首先用式(9-5-1)或式(9-5-2)按表列的溶解热计算25℃时的焓,然后加上溶液从25℃加热(或冷却)至 T 的焓变。这一步焓变用表列的溶液热容(只要有这些数据)计算,关于各种水溶液的热容数据见化学工程师手册第3-315页和第3-316页。否则就根据本书9-3c节的经验法则计算,即液体混合物用式(9-3-17)计算平均热容。对于气体或固体在液体中的稀溶液,用纯溶剂的热容计算。

例9-5-1 盐酸的制造

盐酸由气态HCl用水吸收而制得,如果用100℃HCl(g)和25℃H₂O(l)生产40℃、20%(质量)HCl水溶液1000kg/h,问吸收装置中应加入或移走多少热量?

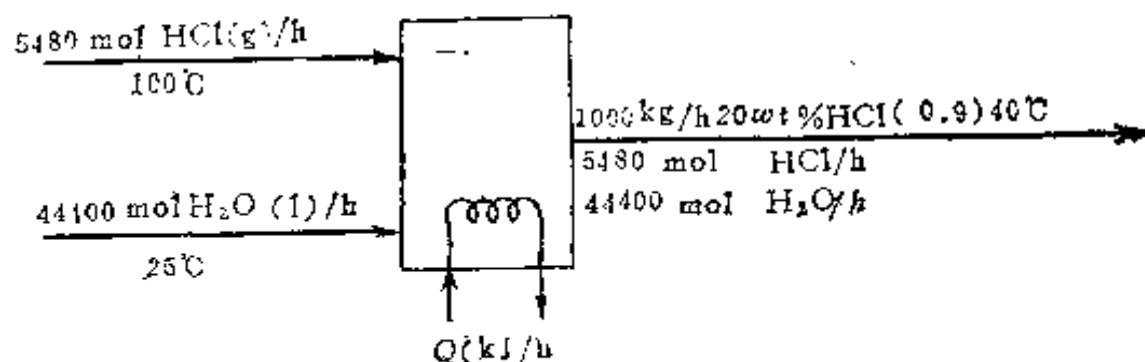
解 在画流程草图和标注流股前,应该先算出所有的进料和产物溶液中各组分的摩尔量或摩尔流率,即

已知进料速率为1000kg/h的20%(质量)HCl(水溶液)

$$\begin{aligned} n_{\text{HCl}} &= \frac{1000\text{kg}}{\text{h}} \left| \frac{0.200\text{kg HCl}}{\text{kg}} \right| \frac{10^3\text{mol}}{36.5\text{kg HCl}} \\ &= 5480\text{mol HCl/h} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{100\text{kg}}{\text{h}} \left| \frac{0.800\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg}} \right| \frac{10^3\text{mol}}{18.0\text{kg H}_2\text{O}} \\ &= 44400\text{mol H}_2\text{O/h} \end{aligned}$$

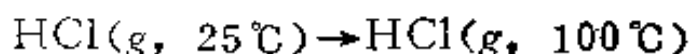
由于过程中所含的25℃HCl和纯HCl(g)的 $\Delta \hat{H}$ 已知,选25℃HCl(g)和H₂O(l)作为参考态。



参考态: $\text{HCl}(g)$, $\text{H}_2\text{O}(l)$, 25°C

物 质	$n_{\text{进}}$	$\widehat{H}_{\text{进}}$	$n_{\text{出}}$	$\widehat{H}_{\text{出}}$
$\text{HCl}(g)$	5480	2.178	—	$-n: \text{mol/h}$
$\text{H}_2\text{O}(l)$	44400	0	—	$-\widehat{H}: \text{kJ/mol}$
$\text{HCl}(aq)$			-5480	-59.04

计算 $(H_{\text{进}})_{\text{HCl}(g)}$

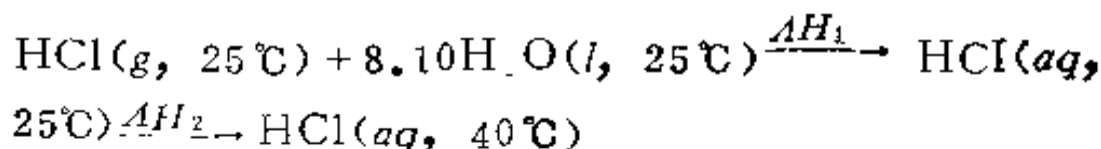


$$\Delta \widehat{H} = \int_{25}^{100} C_p dT = 2.178 \text{ kJ/mol}$$

$\text{HCl}(g)$ 的 C_p 查附录B-2得。

计算 $(H_{\text{出}})_{\text{HCl}(aq)}$

$$n = (44400 \text{ mol H}_2\text{O}) / (5480 \text{ mol HCl}) = 8.10$$



$$\Delta \widehat{H}_1 = \Delta \widehat{H}_f(25^\circ\text{C}, n=8.1) \xrightarrow{\text{查表9-5-1}} -67.4 \text{ kJ/mol HCl}$$

化学工程师手册的8-135页载有盐酸的热容数据,它与溶液中HCl的摩尔分率有关,本题查得的为

$$\frac{5480 \text{ mol HCl/h}}{(5480 + 44400) \text{ mol/h}} = 0.110 \text{ mol HCl/mol}$$

$$C_p = \frac{0.73 \text{ kcal}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} \frac{1000 \text{ kg}}{5480 \text{ mol HCl}} \left| \frac{4.184 \text{ kJ}}{\text{kcal}} \right|$$

$$= 0.557 \frac{\text{kJ}}{\text{mol HCl} \cdot ^\circ\text{C}}$$

$$\Delta H_s = \int_{25}^{40} C_p dT = 8.360 \text{ kJ/mol HCl}$$

$$(\hat{H}_{\text{出}})_{\text{HCl}(\text{aq})} = \Delta H_1 + \Delta H_s = (-67.400 + 8.360)$$

$$= -59.04 \text{ kJ/mol HCl}$$

能量衡算

$$Q = \Delta H = \sum n_{\text{出}} \hat{H}_{\text{出}} - \sum n_{\text{进}} \hat{H}_{\text{进}}$$

$$= (5480)(-59.04) - (5480)(2.178)$$

$$= -3.35 \times 10^5 \text{ kJ/h}$$

所以应从吸收装置移热335000 kJ/h。

9-5c 焓浓图

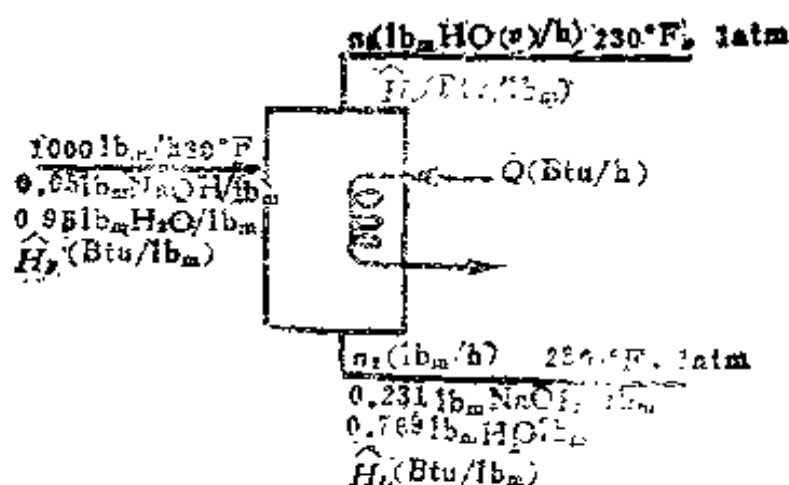
焓浓图是混合物的比焓对一种组分的摩尔百分数或质量百分数所作的图。虽然它只限于二元混合物，但是作为表示焓数据的方法，非常有用。

NaOH-水体系的焓浓图示于图9-5-1。应注意所绘焓图表示的是每单位质量的溶液(而非溶质)，并且计算时是相对于32°F纯水和68°F无限稀释的NaOH水溶液而言的。例9-5-2说明应用此图于解能量衡算问题。

例9-5-2 NaOH水溶液的浓缩

80°F、5%(质量)的NaOH溶液，蒸发一部分水后浓缩成23.1%(质量)。浓溶液和水气于1 atm、230°F离开蒸发器。如要处理1000 lb_m/h的进料溶液，计算供热的速率。

解 基准：已知的 5% 溶液流率



NaOH 衡算：(0.05)(1000) = 0.231 n_2 ， n_2 = 216.5lb /h 总

质量衡算：1000 = n_2 + n_1 $\xrightarrow{n_2=216.5}$ n_1 = 783.5lb /h

参考态：H₂O(l, 32°F), NaOH(aq, 68°F, $n = \infty$)

由图9-5-1, \hat{H}_F = 45Btu/lbm (80°F, 5% NaOH)

\hat{H}_L = 171Btu/lbm (230°F, 23.1% NaOH)

1atm, 230°F的水气相对于32°F液体水的焓由化学工程师手册中的水蒸气表中查得为

\hat{H}_v = 1157.1Btu/lbm

能量衡算：

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H = n_1 \hat{H}_v + n_2 \hat{H}_L - 1000 \hat{H}_F \\ &= (783.5)(1157.1) + (216.5)(171) - (1000)(45) \\ &= 899000 \text{ Btu/h} \end{aligned}$$

与例9-5-1比较, 这种计算方法显得很简便。有了焓浓图通常在计算过程总焓变时所需一切假想的加热、冷却、等温混合等阶段均可以省去。

焓浓图专门用于汽液相处于平衡的二元体系。吉布斯相

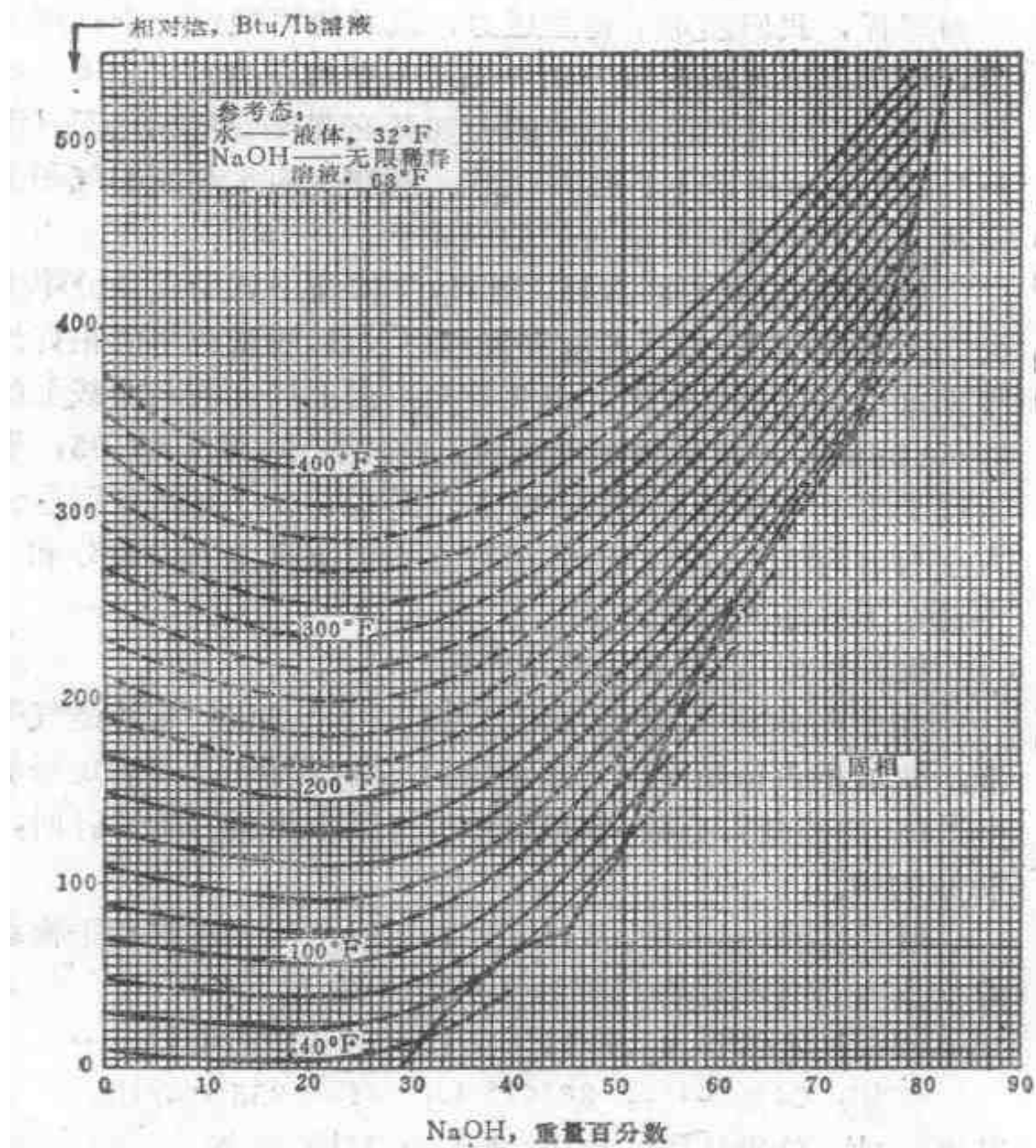


图9-5-1总压为1大气压的NaOH水溶液焓浓图。水的参考态取为在自身蒸气压下的 32°F 液体水。NaOH 的参考态为 68°F 无限稀释溶液

律(式7-2-1)规定这种体系的自由度为 $(2+2-2)=2$,如果象前面那样,我们固定了体系压力,就只能再规定一个强度变量,即体系温度或任何一相中任何一个组分的质量分率或摩尔分率,这样就将两个相中的一切其它强度变量固定了。图9-5-2为1atm氨水体系的 $\hat{H}-x$ 图。氨和水的水溶液和气相混合物的比焓在图中用单独的曲线表示。

如果规定1atm时 NH_3 和 H_2O 溶液中氨的质量分率为0.25。按照相律,体系温度和气相中 NH_3 质量分率能很好地根据这些条件加以确定。因此在焓浓图上经过液相曲线上的 $x=0.25$ 画一条联系线至气相线上的相应点,即 $y=0.95$,联系线上标有相应的温度即 100°F 。图9-5-2中有几条用这种方法画出的线。这些线画好后可直接用来确定平衡组分和已知温度下各相的比焓。

例9-5-3 两相体系焓浓图的应用

在密封体系中,氨的水溶液在 160°F 、1atm 与其蒸气平衡。如液相占体系内物料总质量的75%,用图9-5-2确定每相中 NH_3 的质量百分数,和以每单位体系中物料的质量计时,体系的焓。

解 在图9-5-2中,从 160°F 联系线与气相和液相平衡线的交点查得各相的氨的质量分率和比焓。

液相: 8% NH_3 , 92% H_2O , $\hat{H}_L = 110 \text{ Btu/lb}_m$

气相: 64% NH_3 , 36% H_2O , $\hat{H}_V = 855 \text{ Btu/lb}_m$

基准: 1 lb_m 总质量即 0.75 lb_m 液体、 0.25 lb_m 蒸气。

$$\hat{H} (\text{Btu/lb}_m) = \frac{0.75 \text{ lb}_m \text{ 液体} \cdot \frac{110 \text{ Btu}}{1 \text{ lb}_m}}{1 \text{ lb}_m} + \frac{0.25 \text{ lb}_m \text{ 蒸气} \cdot \frac{855 \text{ Btu}}{1 \text{ lb}_m}}{1 \text{ lb}_m} = 296 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m}$$

如果二元体系的两相总组成已知,体系的液相分率或气相

分率很容易在焓浓图中用杠杆法则加以确定。杠杆法则早在

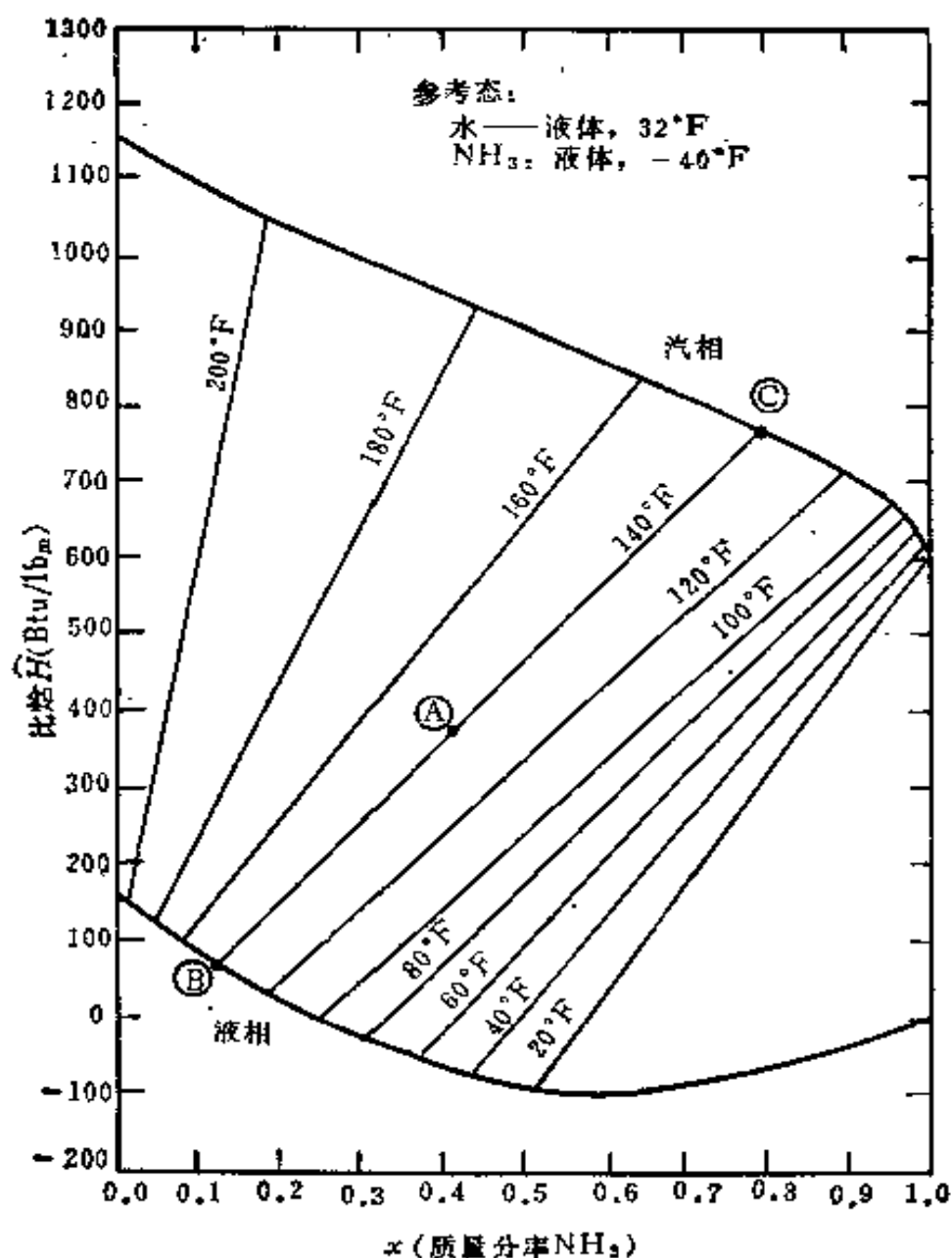


图9-5-2 1 atm下氨-水体系的焓浓图

第七章讨论相图时已作过介绍。

例如假定有一种氨水混合物，含40%（质量）NH₃，于140°F和1 atm置入封闭容器。在图9-5-2上的A点相当于这组条件。由于此点位于气相和液相平衡曲线之间，混合物分

成两相，它们的组成可在140°F联系线的两端（B点和C点）查到。

总之，如 F 、 L 和 V 分别为混合物总质量、液相质量和气相质量。 x_F 、 x_L 和 x_V 为相应的 NH_3 的质量分率，则

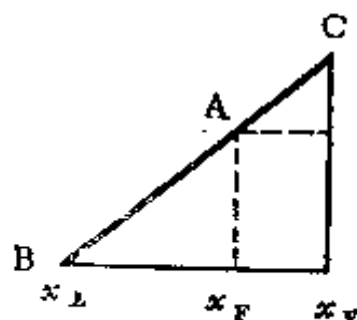
$$\text{总衡算: } F = L + V \quad (9-5-1)$$

$$\text{NH}_3 \text{ 衡算: } x_F F = x_L L + x_V V \quad (9-5-2)$$

将式(9-5-1)的 F 代入式(9-5-2)，将结果重排得

$$\frac{L}{V} = \frac{x_V - x_F}{x_F - x_L} \quad (9-5-3)$$

如将问题中的联系线如下面那样分出来：



根据相似三角形性质，式(9-5-3)的右侧等于线段长度的比值 AC/AB 。因此我们可以证明下述普遍的法则：如果 A 、 B 、 C 分别为总混合物、液相和气相在联系线上的点，且 F 、 L 、 V 为相应的各个质量，则液气质量比为

$$\frac{L}{V} = \frac{x_V - x_F}{x_F - x_L} = \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}} \quad (9-5-4)$$

这就是杠杆法则。也不难证明液相、气相的质量分率为：

$$\frac{L}{F} = \frac{x_V - x_F}{x_V - x_L} = \frac{\overline{AC}}{\overline{BC}} \quad (9-5-5)$$

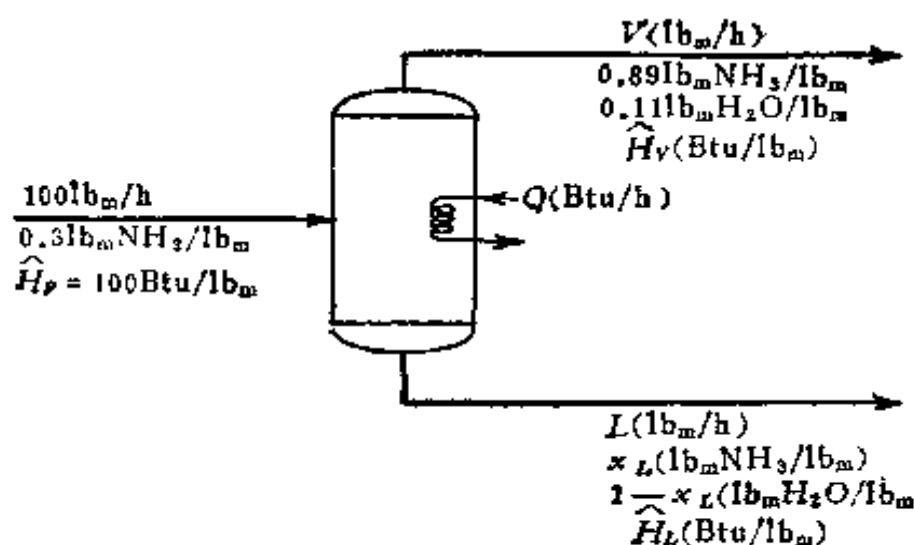
$$\frac{V}{F} = \frac{x_F - x_L}{x_V - x_L} = \frac{\overline{AB}}{\overline{BC}} \quad (9-5-6)$$

根据一组给定的进料条件，将总混合物置于图中后，求各相的组成、焓和各相相对比例就变得很简单了。如果没有图的话，要花费相当多的时间。

例9-5-4 平衡闪蒸

100psi的30% NH_3 溶液加入贮槽, 贮槽的压力为1atm, 流率为100lb_m/h。加料溶液的焓相对于作图9-5-2的参考条件为100Btu/lb_m。蒸气组成为89wt% NH_3 。求过程进行的温度, 液体产物中 NH_3 的质量分率, 液相产物和气相产物的流率和传热给蒸发器的速率。

解 基准: 100lb_m/h 进料



由图9-5-2 $x_V = 0.89$, $T = 120^\circ\text{F}$, $x_L = 0.185$ lb_m NH_3 / lb_m,
 $\hat{H}_V = 728$ Btu/lb_m, $\hat{H}_L = 45$ Btu/lb_m

由式(9-5-5), $\frac{L}{F} = \frac{x_V - x_F}{x_V - x_L}$

$$L = (100 \text{ lb}_m/\text{h}) \frac{0.89 - 0.30}{0.89 - 0.185} = 84 \text{ lb}_m/\text{h} \text{ 液相产物}$$

$$V = 100 - 84 = 16 \text{ lb}_m/\text{h} \text{ 气相产物}$$

能量衡算

$$\begin{aligned} Q = \Delta H &= V\hat{H}_V + L\hat{H}_L - F\hat{H}_F \\ &= (16)(728) + (84)(45) - (100)(100) = 5400 \text{ Btu} \\ &\quad / \text{h} \end{aligned}$$

思考题

将图9-5-2用于下列计算:

1. 估算两相体系中, 当气相内 NH_3 的质量分率为 0.85 时的温度, 和相应的液相中 NH_3 的质量分率。
2. NH_3 在其正常沸点时的气化热是多少?
3. 如果一种 $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 混合物的总组成为 50% NH_3 - 50% H_2O , 在 120°F 处于平衡, 混合物气相的分率是多少?

习题

1. 甲醛蒸气在 1 atm 和中等温度时的比内能由下式表示:

$$\hat{U}(\text{J/mol}) = 25.96T + 0.02134T^2$$

式中 T 单位为 $^\circ\text{C}$ 。

- (a) 根据定容热容的定义, 推导 $C_v(T)$ 的公式, 并以此计算 0°C 和 100°C 时的 C_v 。

- (b) 上面所给的 U 表达式, 推导时的参考温度是什么?

2. 3 升液体水由 280K 加热至 340K 。在此范围内液体水的定容热容约为 $1\text{cal/g}\cdot^\circ\text{C}$ 。

- (a) 计算 C_v (单位为 $\text{J/g}\cdot\text{K}$)

- (b) 计算此已知过程需加入的热量 (J)。

3. 一氧化碳低压时的定容热容为

$$C_v(\text{J/mol}\cdot\text{K}) = 18.8 + 6.56 \times 10^{-5}T - 9.99 \times 10^{-7}T^2$$

式中 T 用 K 。将 3 升 CO 装入初压为 3 atm 的刚性容器, 计算从 $T = 100\text{K}$ 加热到 $T = 300\text{K}$ 所需的热量, 计算时逐次保留热容公式中一项、两项和所有的三项。(见例9-3-1) 假定完整的式子得到的结果是正确的, 计算保留公式的一项和二项

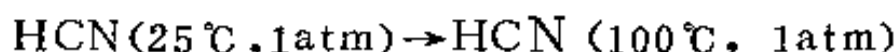
时所引起的百分误差。

4. 氰化氢的定压热容可按下式计算

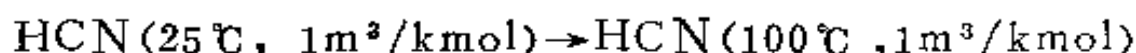
$$C_p(\text{J/mol} \cdot ^\circ\text{C}) = 35.3 + 0.0291T(^{\circ}\text{C})$$

(a) 如将HCN看作理想气体, 写出它的定容热容的表达式。

(b) 计算下面这个定压过程的 $\Delta \hat{H}$



(c) 计算下面这个定容过程的 $\Delta \hat{U}$



(d) 如果分题(b)进行的过程, 初压和终压为1atm, 但是在加热过程中压力变化, 如果仍按定压过程计算, $\Delta \hat{H}$ 该如何, 为什么会这样?

5. 试计算相对于标准温度和压力, 200°F 、100 psi 时 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的比焓(cal/mol)。

(a) 应用附录B-2并假定为理想气体。

(b) 用化学工程师手册第3-155页表3-210。并解释(a)、(b)两个结果的差别。

6. 有两个CO的热容公式如下:

$$C_p(\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{C}) = 6.890 + 0.001436T(^{\circ}\text{C})$$

$$C_p(\text{Btu/lb-mol} \cdot ^\circ\text{F}) = 6.864 + 0.0007978T(^{\circ}\text{C})$$

由第一个公式推导出第二个公式(复习2-5节。)

7. (a) 乙炔的流率为10kmol/min, 从100°C加热到200°C。用表列热容积分的方法计算需加入的热量(千瓦)。

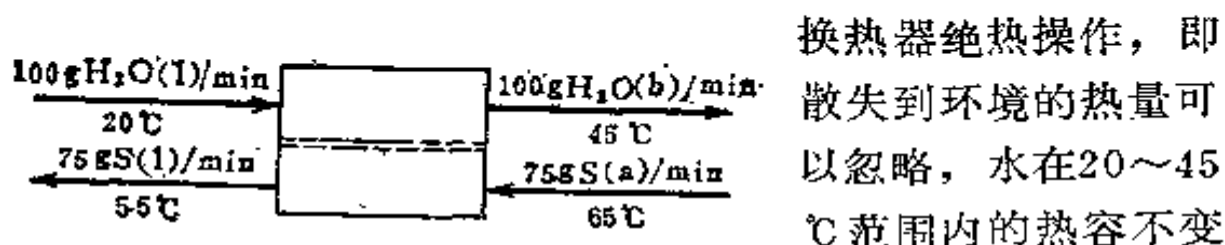
(b) 10kmol 乙炔在在密闭容器中, 从100°C 加热到200°C 所需的热量(千焦耳), 设乙炔为理想气体。(提示: 由分题(a)的结果算 $\Delta \hat{U}$, 因此就不必再另外积分。)

(c) 实施分题(b)的加热过程时, 实际供热量比算得的供

热量大，为什么？

8. 在弹式量热计中测液体己烷的比热。将2升正己烷置于绝热良好的 $T = 300\text{K}$ 的容器中。然后将小型反应烧瓶（即燃烧弹）浸于液体中。在弹中进行已知的燃烧反应，放出16.73 kJ的热量，量得体系中的物体升温为3.10 K。单独的试验中，将体系中每个物体，除了正己烷外，升温3.10 K需要6.14 kJ的热量。应用这些数据计算 $T = 300\text{K}$ 时正己烷的 $C_v(\text{J/g} \cdot \text{K})$ 。并将算出的结果与查表所得的数据对比。

9. 溶剂S的热容由按下图所示操作的换热器求得。



，可取作 $1\text{cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ ，溶剂在55~65 °C范围的热容也可认为不变，溶剂的热容应为多少？（提示：由于装置绝热，水失去热量的速率等于溶剂得到热量的速率。）

10. 物质热容的定义为

$$C_v = \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T} \right)_v, \quad C_p = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_p$$

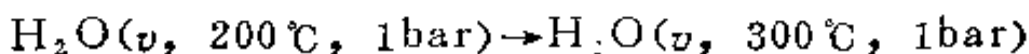
利用 \hat{H} 和 \hat{U} 间的固定关系，并且理想气体的 \hat{H} 和 \hat{U} 仅是温度的函数，证明理想气体 $C_p = C_v + R$ 。

11. 氮的定压热容为

$$C_p(\text{J/mol} \cdot ^\circ\text{C}) = 28.96 + 5.71 \times 10^{-3} T - 9.50 \times 10^{-7} T^2$$

式中 T 用 $^\circ\text{C}$ ，用此式计算 N_2 在25 °C变到300 °C时的平均热容。

12. (a) 用水蒸气表计算下列过程的平均热容 $\bar{C}_p(\text{kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C})$

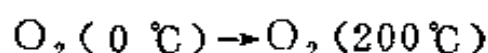


(b) 计算水蒸气由200℃、1bar变到300℃、10bar的 $\hat{\Delta H}$,
i) 用水蒸气表, ii) 用分题(a) 算得的平均热容并忽略压力变化。这两种计算值差的物理意义是什么?

13. 氧在0~200℃范围内的定压热容用下式表示很正确,

$$C_p(\text{J/mol}\cdot^\circ\text{C}) = 29.83 + 0.0589T(^{\circ}\text{C})$$

根据9-3b节中建立的平均热容概念, 确定平均定容热容 \bar{C}_v , 并计算下面这过程的 \bar{C}_v :



用已知给的 C_p 公式来考虑。(设气体为理想气体)

14. 用表列的平均热容数据, 计算将200kg H_2/min 从25℃升温到450℃所需的加热速率(千瓦)。(见例9-3-3)

15. 用表列平均热容数据, 计算200℃一氧化碳相对于1000℃一氧化碳的比焓。

16. 每小时200立方英尺70°F、1.2atm的空气吹经管道, 管道通过大型工业马达的内部。空气出口温度为500°F, 用表9-3-2中的平均热容数据计算带走马达所产生热量的速率。(见例9-3-3)

17. 晴朗天气时, 照射在地球表面上的辐射能约为900 W/ m^2 。将太阳光收集、聚焦, 把聚焦后的射线束加热流体是一种古老的想法。随着石油和天然气价格的提高, 这些燃料的应用受到限制, 太阳能加热成为一种兴趣日益扩大的技术。

假如有一所房屋, 设计成具有强制空气循环中心加热装置, 用太阳能作为能源, (备用一台适当的炉子, 以备阴天时使用。)如果加入的空气为30℃、1atm、1000 m^3/min , 空气在进到生存空间前要加热到55℃, 太阳能收集板的面积需要

多少？设照射在收集板上的辐射能有30%用作空气加热。

18. 计算将50kg固体碳酸钠 (Na_2CO_3) 从 10°C 加热到 50°C 时所需的热量 (a) 用 Na_2CO_3 的真实热容, 即 $1.14 \text{ kJ} / \text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$, (b) 用柯柏法则估算的热容。算出第二种方法的百分误差。

19. 熔融的硫酸氢铵 (NH_4HSO_4) 从 300°C 冷却到 150°C 。液体的热容公式无法查到。用柯柏法则计算每千克熔融物应除去的热量, 并用几点理由说明为什么对这个结果的精确度没有太大的把握。

20. 用普遍化的估算公式 (除了柯柏法则以外) 估算液体甲乙酮 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) 和甲乙酮蒸气在 20°C 时的热容。(见第八章末尾的参考文献。)

21. 用式 (9-3-17) 计算空气的热容, 用附录 B-2 的表列数据计算氧和氮的热容, 然后用公式估算:

(a) 将 30 kmol 空气/h 从 0°C 升到 200°C 所需的热量。(见例 9-3-4)

(b) 将空气从 0°C 变到 200°C 的平均热容。

22. 一种过程物料含 30% 丙烷和 70% 丁烷 (均为体积百分数), 于 300°C 、 3.5 bar , 计算该物料相对于 25°C 、 1 atm 纯组分的比焓 kJ/kg (不是每千克摩尔)。要清楚地标明所有的假设。

23. 一种液体正己烷和 2-甲基-1-戊醇 ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$) 混合物, 含有 30% $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ (质量), 从 15°C 加热至 30°C 。计算过程的比焓变化 J/g , 计算时用柯柏法则估算表中查不到的热容。标明所作的所有假设。

24. 一种溶液含有过氧化苯酰, 这是一种室温下是固体、溶于苯的化合物。将 10 千克这种溶液从 50°C 冷至 0°C , 用 9-

3c节中溶液的规则估计过程的焓变。

25. 氯化锂溶液中含有2mol%氯化锂。

(a) 制备100lb_m这种溶液,需在水中溶解多少固体LiCl?

(b) 用9-3c节中溶液的规则,计算分题(a)中的溶液从0°F加热到40°F所需的热量。

26. 丙烷用100%过量空气燃烧。进入燃烧反应器前需将进料混合物(C₃H₈ + 空气)从30℃预热到300℃,为达到此温升,每千克C₃H₈需供给多少热量?(见例9-3-4)

27. 在10ft × 12ft × 8ft室内的空气从95°F、1atm和相对湿度60%冷却到1atm的露点。

(a) 计算当冷却过程结束时,室内干空气和水的质量。

(b) 计算冷却分题(a)中算出的空气量应传递的热量,设该过程 $Q = \Delta H$ 。

28. 300℃饱和水蒸气在绝热换热器中将甲醇蒸气流股从65℃加热到260℃。甲醇的流率为50l(标态)/min,水蒸气冷凝后离开换热器时为90℃液体。计算所需水蒸气的流率(g/min)。

29. 在一寒冷的冬日,温度为2℃,相对湿度为15%。人体吸入空气的平均流率为5500ml/min,呼出的是体温(约37℃)下被水饱和的气体。如果吸入和呼出的包括水在内的空气质量流率相等,无水气体的热容均为1.05J/g·℃,水以22℃液体摄入体内,由于呼吸而损失能量的速率多大(焦耳/天)?

30. 爱奈斯脱·阿克罗弗勃是一位作特技表演的男人,他的特点是从高处急速下降,面临日益增加的年轻表演者的竞争,他决心做一次惊人的表演,从250ft高的塔顶跳入半满的桶内。

生死悠关的日子来临了，他从梯子爬到平台上，正当他要跳的时候，他突然想到，即使着陆时还活着，那末由于下落碰撞时摩擦所产生的热，足以使水加热到把他烫死。由于不愿作不必要的冒险，他取出袖珍计算器估算了一下水的最后温度。他感到很满意，认为这种危险是可以忽略的，放心去跳了。

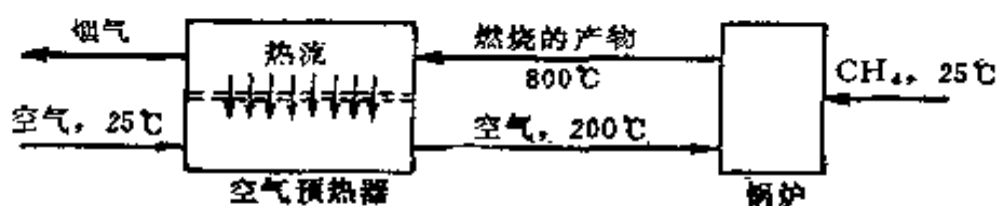
作起跳前瞬间和碰撞后的瞬间的能量衡算，确定最终温度，取这位表演者、木桶和水作为体系，并采用下列数据和某些不十分确切的假设：(a)桶的直径为3 ft，装水的深度为5 ft，连水重300 lb；(b)表演者阿克罗弗勃重160 lb；(c)体系初温为75°F，体系的热容为0.92 Btu/lb_m·°F；(d)所有的水都留在桶内，碰撞后，桶不散失热量。

31. 50 kg 70°F 的液体乙醇和30 kg 25°C 的液体水，在密闭的、绝热良好的容器中混合。忽略蒸发和混合热，计算混合物的最终温度。(见例9-3-5)

32. 制造硝酸时，氨与经预热的空气混合形成600°C 含氨10 mol%的气体。(氨没有预热，因预热后会分解成N₂和H₂)。混合物经催化氧化或NO₂，NO₂用水吸收生成HNO₃。如果氨进入混配装置时是25°C，流率为520 kg/h，混合物向环境散热的速率为7 kW，计算空气需预热的温度。(用附录B-2中空气热容公式的开头两项，并见例9-3-5。)

*33. 甲烷在连续式燃烧炉中与70%过量空气完全燃烧。进炉前的空气和离炉的热的燃烧产物通过一台换热器，燃烧产物在换热器中冷却时失去热量，将空气温度从25°C提高到200°C。

• 需用试差法



如果燃烧产物离炉时为 800°C ，且预热器为绝热操作，计算烟道气离预热器时的温度。(提示：先作炉子的衡算，再作预热器的衡算。)

34. 用实验测定了几个温度下的硫化氢定压热容，其结果如下：

$T(^{\circ}\text{C})$	0	100	200	300	400	500	600
$C_p(\text{J}/\text{mol} \cdot ^{\circ}\text{C})$	33.5	35.1	36.7	38.4	40.2	42.0	43.9

(a) 用这些数据图解积分，计算 $300\text{kgH}_2\text{S}/\text{min}$ 从 0°C 加热到 600°C 所需的热量。

(b) 用辛普生法则(附录A-3)重算分题(a)，用计算机或手算均可。

(c) 用最小二乘法(附录A-1)推导 $0\sim 600^{\circ}\text{C}$ 间 $C_p(T)$ 的线性表达式。并用此式再次估算将 $300\text{kgH}_2\text{S}/\text{min}$ 从 0°C 升至 600°C 所需的热量。

*35. 作为设计计算的一部分，要计算在换热器中从 1800°C 冷至 150°C 的不明有机蒸气的焓变。查遍了一切有蒸气焓值和热容值的标准参考书，但没有查到。最后偶然发现在《沙宾不明有机蒸气杂志》1922年5月号中有一位作者 $C_p(\text{cal}/\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C})$ 对数坐标对 $\sqrt{T(^{\circ}\text{C})}$ 直线坐标作图。这张图通过($C_p =$

* 计算机习题。

0.329, $\sqrt{T} = 7.1$) 和 ($C_p = 0.533, \sqrt{T} = 17.3$) 两点, 是一条直线。

(a) 推导 C_p 为 T 的函数的公式。

(b) 假如分题 (a) 的关系的最后结果是

$$C_p = 0.235 \exp(0.0473\sqrt{T})$$

并要计算

$$\Delta \hat{H} \text{ (cal/g)} = \int_{180^\circ\text{C}}^{1500^\circ\text{C}} C_p dT$$

开始你得确信用解析法求这个积分是没有办法的, 因此用辛普生法则(附录A-3)编一个计算机程序进行计算。在程序计算了从150℃至1800℃距离相等的51个点的 C_p 值后, 估算并打印 $\Delta \hat{H}$ 值, 再用101个点重算。(两次估算的差别说明结果的精确度)

36. 环戊烷(C_5H_{10})在其正常沸点322.4℃时的气化热为27.3 kJ/mol, 计算在322.4℃冷凝200 kg C_5H_{10} /min 的移热速率。(见例9-4-1)

37(a) 用水蒸气表确定1 MPa 和10 MPa 饱和蒸汽的气化热。

(b) 如10 MPa 水蒸气冷凝时放出的热量, 用来汽化1 MPa 的水, 求比值(产生蒸汽的质量)/(冷凝蒸汽的质量)。

38. 用下列数据计算乙醇在25℃、1 atm 时的汽化热。

$$\Delta \hat{H}_v(78.5^\circ\text{C}) = 38.6 \text{ kJ/mol}$$

$$(C_p)_{\text{液体}} = [103.1 + 0.557(T)] \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$(C_p)_{\text{蒸气}} = [61.34 + 0.1572T - 8.75 \times 10^{-5}T^2] \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$$

清楚地示明计算中所采用的途径。(见例9-4-1后的讨论)

39. 确定200℃苯蒸气相对于20℃液态苯的焓。清楚地示

明你在计算中采用的途径。

40. 用《化学工程师手册》所给的数据, 计算在1atm恒压下使300kg钠从0℃固体变成1000℃蒸气所需的热量。(此过程 $Q = \Delta H$)

41. 设 $\text{CO}_2(g)$ 在1atm下冷却, 于-78.4℃直接冷凝为固体(即干冰), 在此温度下的升华热为6030cal/mol。计算如 CO_2 进料为20℃, 产量为400kg $\text{CO}_2(s)/h$ (升华温度下) 时, 所需的移热速率。

42. 甲苯在连续式冷凝器中从1000°F蒸气变成75°F液体。液体排入200加仑的桶中, 2分钟装满一桶。计算冷凝器中的移热速率(Btu/h)。

43. 熔融的氯化钠可用作高温化学反应器的恒温浴。将200kg300K固体NaCl问入隔热的容器中, 给上3000kW电热器, 将盐升温至熔点1073K并使之熔融。

(a) 300K固体NaCl的热容(C_p)为50.41J/mol·K, $T = 500K$ 时为53.94J/mol·K, NaCl在1073K时的熔化热为30.21kJ/mol, 用这些数据确定 $C_p(T)$ 的线性表达式, 并计算NaCl从300K固体至1073K液态的 $\Delta \hat{H}$ 。

(b) 列出并求解这个间歇加热过程的能量衡算式, 以确定应加入的热量(J)。(回忆9-4a节中相变过程 ΔU 和 $\Delta \hat{H}$ 间的关系)

(c) 如果全载功率30001W的85%用来加热和熔化盐, 过程需进行多长时间?

44. 附录B-2中给出了两个温度下液体乙醇的热容。

(a) 用这些数据推导 $C_p(T)$ 的线性表达式。

(b) 每小时200千克0℃乙醇和水的等摩尔混合物, 于1atm汽化并加热到400℃, 每小时需供应多少千焦耳的热量?

45. 某气体流股来自溶剂回收装置, 是含有丙酮的空气流股, 250°F 、 5psi 时的流率为 $300\text{ft}^3/\text{min}$ 。一套冷却器-压缩机设计得用来将此流股变为 0°F 和 5atm (绝压), 藉此将大部分丙酮冷凝下来, 为了确定进料流股的组成, 在冷凝器进口处取3升样品, 并冷到这样的温度: 即样品中的所有丙酮以液体的形态回收。将液体倾入一称量瓶, 空瓶质量为 4.017g , 加了液体后为 4.973g 。

(a) 进料气体中丙酮的摩尔分率是多少?

(b) 在冷却器-压缩器中移热速度应为多少 (Btu/min)?
(注意: 液态丙酮的 $C_p = 0.124\text{kJ}/\text{mol}$)

46. 用特鲁顿法则和陈氏法则估算乙基苯在正常沸点下的气化热, 并将结果与表列气化热数据对比。然后用韦申关联式估算 100°C 时的 $\hat{\Delta H}_v$ 。

47. 在作含有邻甲基苯胺($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$)的过程能量衡算时, 无法查得这种物质的热容或潜热数据, 只是知道它在室温下是液体, 正常沸点为 200°C 。根据这些条件估算 200°C 邻甲基苯胺蒸气相对于 25°C 液体的焓。(见9-3c节)

48. 用式(9-4-5)估算固体氯化钙在其正常熔点时的熔化热, 并与表列值对比。

49. 苯在 1atm 下的气化热为 $30.76\text{kJ}/\text{mol}$ 。(苯在 1atm 下的沸点为 80°C)估算 10mmHg 下纯苯的 $\hat{\Delta H}_v$ 。

(a) 用韦申关联式近似计算。(见式9-4-9)

(b) 用克劳修斯-克拉贝隆近似计算。

(c) 用表列热容精确计算。

50. 用克劳修斯-克拉贝隆方程和接近 79.5°C 的两个温度的甲乙酮蒸气压值, 估算甲乙酮在其正常沸点 79.5°C 时的 $\hat{\Delta H}_v$ 。(用安托因方程计算两个蒸气压)

51. 有一个反应器的尾气在放空管中冷凝并堵住了放空管, 引起反应器压力的急剧上升。因此计划使气体从反应器直接引入冷凝器, 将气体冷至 25°C 。

如果你被请去帮助设计这个装置, 不巧的是工厂的主要工程师离去了, 再没有人告诉你有关尾气的情况。

但是, 作为一项任务, 你总得尽你所能去解决。你从工程师的笔记本中找到这种气体的元素分析数据, 证明它的元素式为 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ 。在笔记本的另一页你获知尾气的流率在 116°C 和 1atm 时为 $235\text{m}^3/\text{h}$ 。采了气体试样并将其冷至 25°C , 变成了固体; 然后将固化了的试样在 1atm 下加热, 发现在 52°C 熔化, 113°C 沸腾。最后, 你作了几个假设并估算了将尾气从 116°C 变成 25°C 的移热速率(kW)。这个结果是多少?

52. 有一股物料含有50%苯和50%甲苯(质量), 温度为 60°C , 进入连续式单级蒸发器中。进料中有60%的苯被蒸发。分析气相产物可知含63.1%(质量)苯。液相产物和气相产物均在 150°C 排出。计算该过程所需的热量 kJ/kg 进料。(见例9-4-4)

53. 20°C 液体苯连续加入蒸发器中, 并转变成 1atm 的饱和蒸气, 蒸发器由盘管内的 1atm 饱和蒸气冷凝供热。蒸气冷凝物在其饱和温度下排出。计算所需的蒸气/进料苯(质量)比, 设过程为绝热操作。

54. 140°C 、 1atm 的乙烷蒸气在换热器中冷凝并过冷至 60°C 。冷却水在换热器中从 20°C 加热至 50°C 。乙烷在进口处的流率为 $1.5\text{m}^3/\text{min}$ 。计算所需的水流率 l/min 。

55. 含丙酮(CH_3COCH_3)46(质)%、醋酸(CH_3COOH)27%和醋酐[(CH_3CO) $_2\text{O}$]27%的混合物, 于 $P = 1\text{atm}$ 时蒸馏。蒸馏塔的进料温度 $T = 348\text{K}$, 流率为 15000kg/h 。馏出

物(塔顶产物)主要是纯丙酮, 塔底产物中的丙酮量为进料中丙酮量的1%。

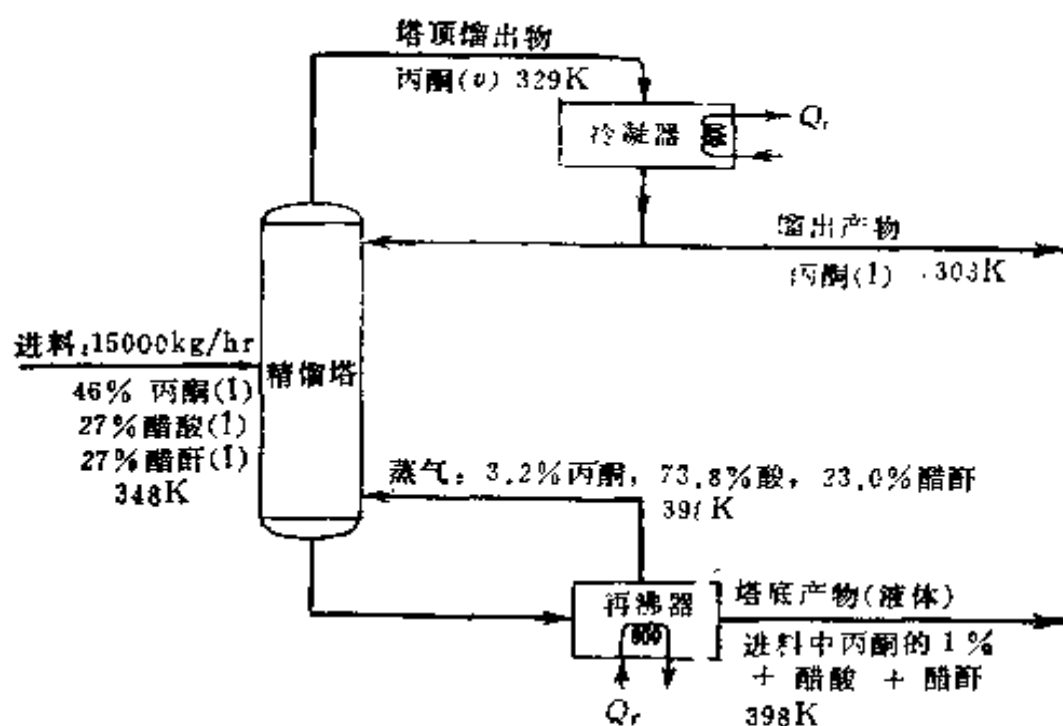
塔顶的气相产物进冷凝器为329K, 出来时为303K的液体; 冷凝液的一半作为塔顶产物放掉, 其余作为回流回入塔内。离开塔底的液体进入一蒸汽加热的再沸器, 并在其中进行部分气化。蒸气在398K回塔, 其余的液体也为398K, 作为塔底产物, 过程的流程图和过程物料的热力学数据示于图p9-1中。

(a) 计算产物流股的流率和组成。

(b) 计算冷凝器所需的冷量 Q_c (kJ/h)。

(c) 用总能量衡算确定再沸器所需的热量 Q_r (kJ/h)。

(d) 如果再沸器由10bar(表压)饱和蒸汽冷凝供热, 蒸汽加入的流率为多少?



图p9-1 习题9-55的流程图和数据
热力学数据

丙酮: $C_{p,0}$ (kJ/kg·K) = 2.3

$$C_{p,v}(\text{kJ/kg}\cdot\text{K}) = 0.459 + 3.15 \times 10^{-3}T - 0.790 \times 10^{-6}T^2$$

$$\Delta \hat{H}_v(329\text{K}) = 530.6 \text{ kJ/kg}$$

$$\text{醋酸: } C_{p,c}(\text{kJ/kg}\cdot\text{K}) = 2.18$$

$$C_{p,v}(\text{kJ/kg}\cdot\text{K}) = 0.688 + 1.87 \times 10^{-3}T - 0.411 \times 10^{-6}T^2$$

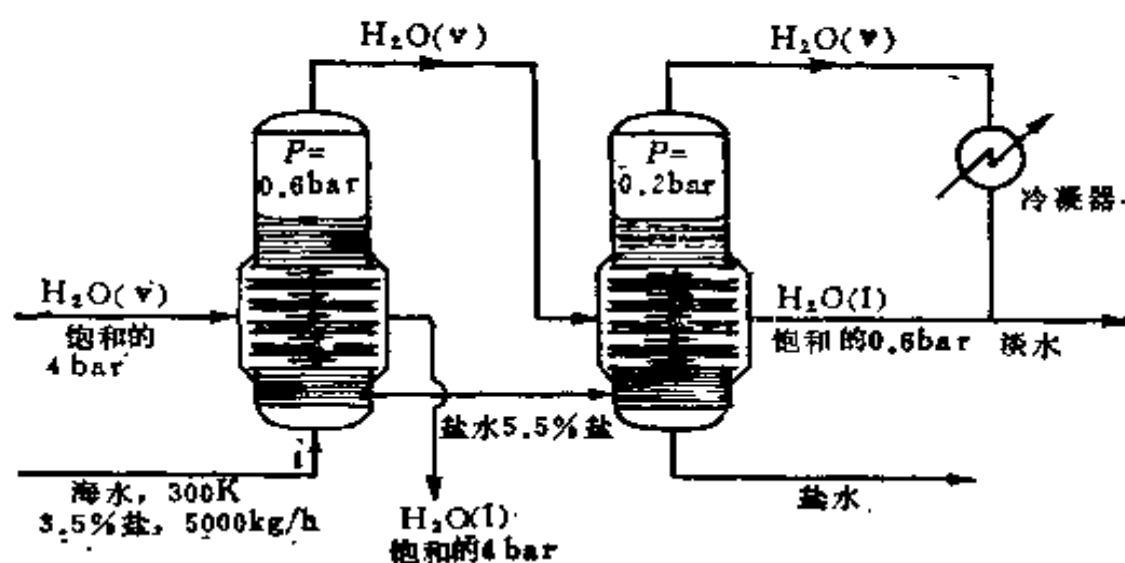
$$\Delta \hat{H}_v(391\text{K}) = 406.5 \text{ kJ/kg}$$

$$\text{醋酐: } C_{p,c}(\text{kJ/kg}\cdot\text{K}) = ? \text{ (估算—见9-3c节)}$$

$$C_{p,v}(\text{kJ/kg}\cdot\text{K}) = 0.751 + 1.34 \times 10^{-3}T + 0.046 \times 10^{-6}T^2$$

$$\Delta \hat{H}_v(413\text{K}) = ? \text{ (估算—见9-4b节)}$$

56. 双效蒸发器*用于从海水生产淡水, 海水含有 3.5 Wt% 溶解的盐, 过程流程图如下:



进入第一效的海水为 300K, 流率为 5000 kg/h, 压力为 4 bar 的饱和蒸汽进第一效的管束。水蒸气于 4 bar 冷凝, 冷凝液在相当于该压力的饱和温度下排出。

* 见第五章第 37 题。

管内水蒸气冷凝给出的热量,使水在蒸发器压力0.6 bar下从盐溶液中蒸发出来。出口的盐水含5.5%盐。第一效中产生的水蒸气进入第二效的管束,由管束得到冷凝液以及压力为0.2bar的第二效所产生的蒸汽,作本过程生产淡水之用。

在解这个问题时,假定两效中盐溶液的物理性质与纯水的相同,蒸发器在绝热下操作。

(a)画出本过程的流程图,并标上流率,以及每个流股的温度和比焓。

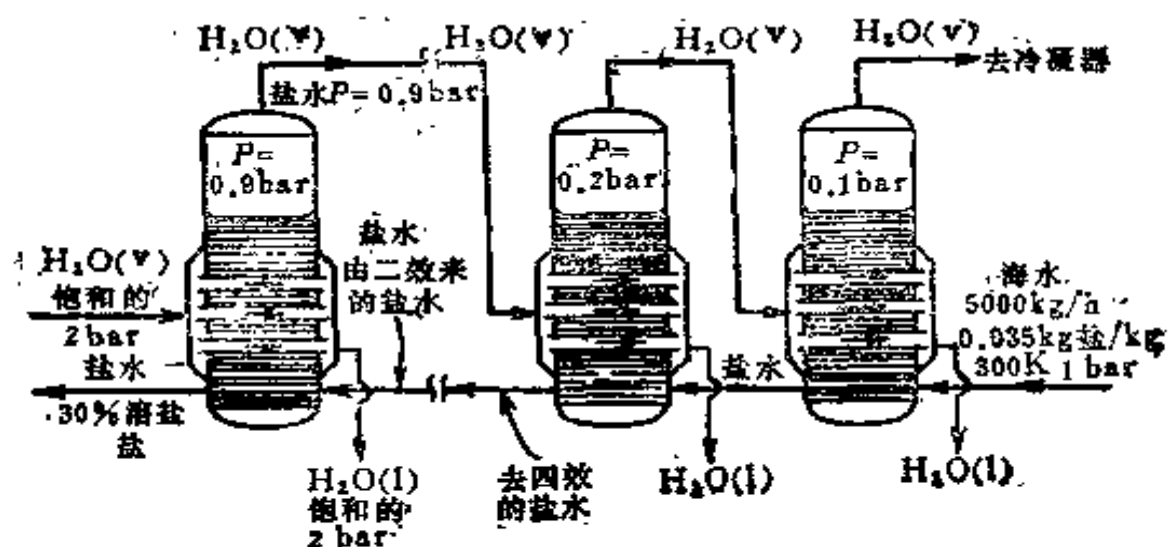
(b)水蒸气加进第一效的流率是多少?

(c)淡水的生产速率是多少? 最终盐溶液的盐浓度(质量百分数)是多少?

(d)从一效到下一效的压力为何必须降低?

(e)假如应用 $P = 0.2\text{bar}$ 下操作的单效蒸发器。计算: 如要达到同样的淡水生产率, $P = 4\text{bar}$ 饱和蒸汽的加入速率应多大。如果要知道哪个过程更经济,还应再知道些什么?

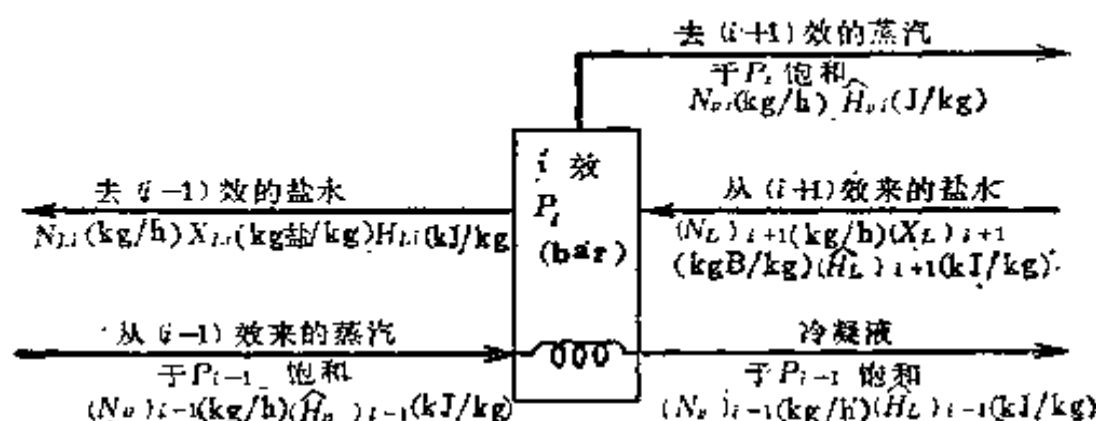
*57. 含3.5wt%溶解盐的海水在绝热的六效蒸发器中脱



• 计算机习题。

盐。(见第56题)采用逆相加料:即海水加到最后一个蒸发器中,逐步浓缩的盐溶液按水蒸气流动的逆方向从一效到下一效, $P=2\text{bar}$ 的饱和蒸汽加入第一效的管束,六效的操作压力分别为0.9、0.7、0.5、0.3、0.2和0.1bar。离第一效的盐溶液含30wt%盐。

下面是已标注过的第*i*效流程图



按图中所用的变量表示:

$$n_{L7} = 5000 \text{ kg/h}, \quad x_{L7} = 0.035 \text{ kg 盐/kg}$$

$$x_{L1} = 0.30 \text{ kg 盐/kg}, \quad n_{v0} = \text{加入第一效的蒸汽流率}$$

(a) 用盐衡算计算 n_{L1} 。然后用此结果确定本过程生产多少淡水。

(b) 制表如下:

填入所有已知变量的值(不必计算), 包括从水蒸气表查到的数据, 假设盐溶液的物理性质与纯水的相同。

(c) 证明下列各式可由衡算推得:

$$x_{Li} = (n_L)_{i+1} (x_L)_{i+1} / n_{Li} \quad (1)$$

$$(n_v)_{i-1} = \frac{n_{vi} \hat{H}_{vi} + n_{Li} \hat{H}_{Li} - (n_L)_{i+1} (\hat{H}_L)_{i+1}}{(\hat{H}_v)_{i-1} - (\hat{H}_L)_{i-1}} \quad (2)$$

$$(n_L)_{i-1} = n_{Li} - (n_v)_{i-1} \quad (3)$$

	P (bar)	T (K)	n_L (kg/h)	X_L	\widehat{H}_L (kJ/kg)	n_V (kg/h)	\widehat{H}_V (kJ/kg)
新鲜蒸汽	2		—	—	—		
第1效	0.8			0.30			
2	0.7						
3	0.5						
4	0.3						
5	0.2						
6	0.1						
(7)	1	300	5000	0.035		—	—

(d)对所有各效同时解式(1)至(3),以确定分题(b)表中的空项。但这是一项非常繁复的工作,可用试差法代替,即假设一个 n_{V6} ,计算 $n_{L6} = n_{L7} - n_{V6}$,逐次解式(1)至(3)求 x_{L6} , n_{V5} , n_{L5} ,然后求 x_{L5} , n_{V4} , n_{L4} ,等等,直至最终算出 x_{L1} 。如果算出的 x_{L1} 小于已知值0.3,重设一个较高 n_{V6} 值,重复上述过程;如 $x_{L1} > 0.3$,重设一个较小的 n_{V6} 值。

首先可以合理地假设 n_{V6} 是蒸发总量的1/6〔在分题(a)中确定〕。 x_{L1} 计算值的最终结果落在0.298~0.30之间。

这个过程的流程图见图p9-2。试对这一流程编写一计算机程序,并利用此程序算出总的淡水生产量〔与分题(a)的结果对比〕,第一效要求的蒸汽流率以及分题(b)中的所有变量。

58.某空气调节器,将8000ft³/min的湿空气由95°F、相对湿度98%变为50°F,计算装置中水的冷凝速率和所需的冷量(吨)。(1吨=12000Btu/h)

59.从溶剂回收装置来的丙酮蒸汽和空气的混合物,以3

m/s的速度通过直径70cm的管道。在管道的取样点上压力为850mmHg,温度为40℃。露点为25℃。计算当回收90%的丙酮成为液体丙酮时,气体需冷却的温度,以及所需的冷却速率(kJ/h)。

60.某液体置于隔热良好的容器中,然后密封。开始时容器及其内容物(液体和纯氮)为93℃、1atm;液体体积为70cm³,N₂的体积为3l。液体部分气化,体系冷却。最后在85℃与仍存的液体达到热力学平衡。液体及其蒸气的物理性质如下:

$$\Delta \hat{U}_v = 20 \text{ kcal/mol (90}^\circ\text{C时)}, (C_p)_{\text{液}} = 20 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$(C_p)_{\text{气}} = 10 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C}, (\text{比重})_{\text{液}} = 0.9, \text{分子量} = 42$$

(a)确定(C_v)_液和(C_v)_气。(见式9-3-11和9-3-12)

(b)画此封闭过程的流程图并写上标注。设为绝热操作,写出能量衡算式并加以简化。

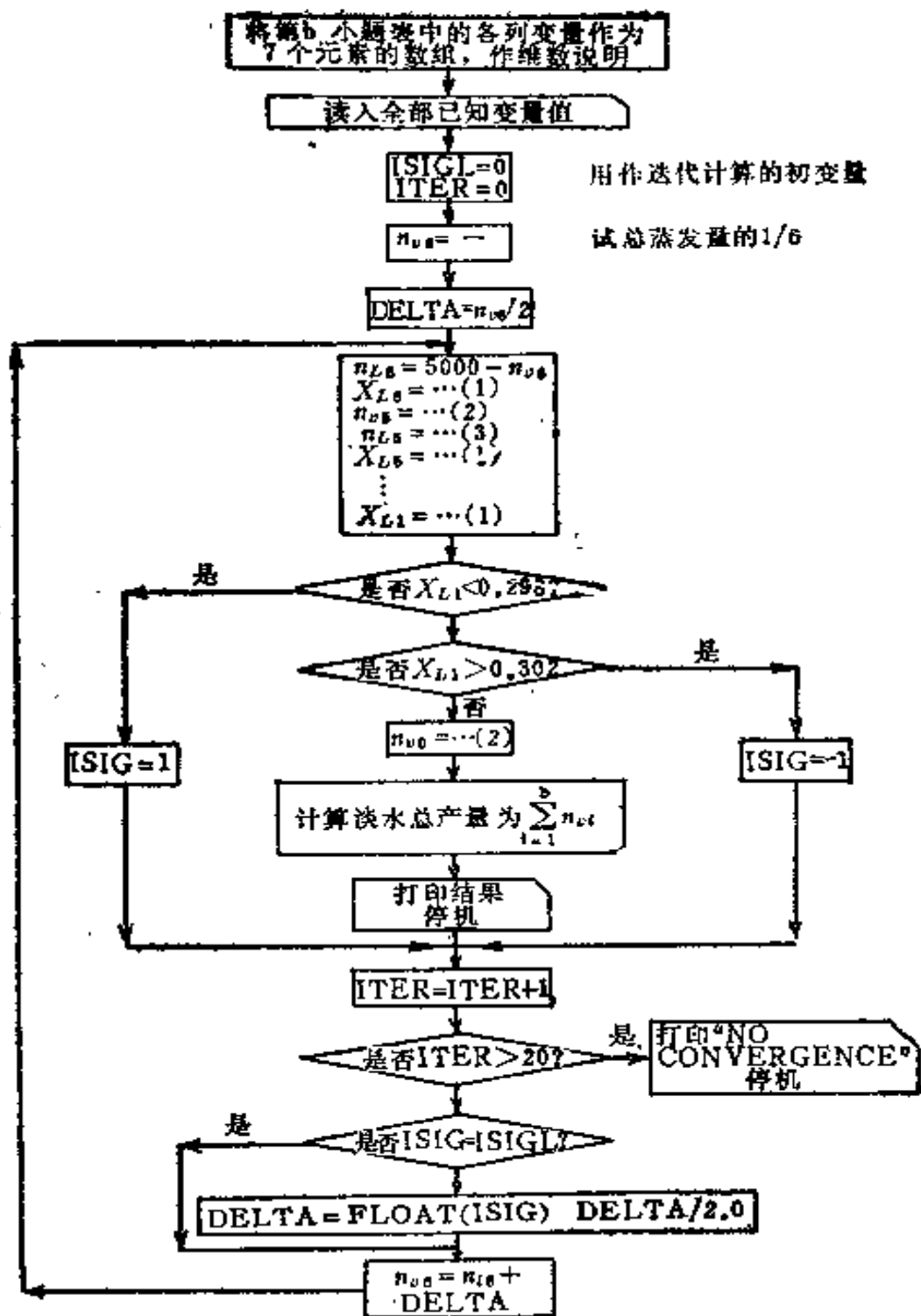
(c)用能量衡算计算所气化的液体质量,取4.97cal/mol·℃作为氮的热容。

(d)计算液体在85℃的蒸气压。设气体体积保持3l不变。

61.有一小型药厂打算生产一种新药,请你去设计一台冷凝器,以便将药物从气-汽混合物中分离出来。混合物含20mol%药物,其余为氮,混合物进冷凝器时为510K、1atm,流率为3.5l/s。要把冷凝器进料中药物的90%冷凝下来。

没有什么物性数据可供药物使用,你的任务之一是收集设计冷凝器所需的数据。为此,公司送了你许多液体药物的样品。

取一只2,000升保温容器,它的热容已知。再取一内插式电热盘管,它可将已知的热量加给容器内的物质。用经校正的



图P9-2 题9-57的框图

热电偶测量容器内的温度，压力用水银压力计测量。

在大气压为763mmHg的某天，你进行一系列的实验。

实验1:将液体充满容器,然后封闭并称量。

$$\text{容器质量} + \text{液体的质量} = 4.4553\text{kg}$$

$$\text{空容器的质量} = 3.2551\text{kg}$$

接着,从两种温度中的每一个温度开始,加一定量的热量给液体,记录温升,从加入的总热量中减去容器所吸收的热量(计算未在此示明),从而可知加给液体的热量。

$$T_{\text{始}} = 283.0\text{K}, Q_{\text{加入}} = 800\text{J}, T_{\text{终}} = 285.4\text{K}$$

$$T_{\text{始}} = 330.3\text{K}, Q_{\text{加入}} = 800\text{J}, T_{\text{终}} = 332.4\text{K}$$

考虑到温度变化较小,可认为在每个实验中,热容是不变的。

实验2:将少量药物倒入容器中,把容器置于液氮浴中,让药物冷冻,排除空气,然后将容器密封,待容器回至室温后将其称量。

$$\text{容器的质量} + \text{药物的质量} = 3.2571\text{kg}$$

然后,将密封的容器加热,直至所有的液体气化,并重复实验1。

$$T_{\text{始}} = 363.0\text{K}, h_{\text{压力计}} = -599\text{mm}, Q_{\text{加入}} = 1.30\text{J},$$

$$T_{\text{终}} = 366.9\text{K}$$

$$T_{\text{始}} = 490.0\text{K}, h_{\text{压力计}} = -408\text{mm}, Q_{\text{加入}} = 1.30\text{J},$$

$$T_{\text{终}} = 493.1\text{K}$$

实验3:将药物充满约容器的一半,冷冻、抽空气、密封。测定几个温度下的压力,校验每个温度下容器中的液体量。

$$T = 315\text{K}, h_{\text{压力计}} = -564\text{mm}$$

$$T = 334\text{K}, h_{\text{压力计}} = -362\text{mm}$$

$$T = 354\text{K}, h_{\text{压力计}} = -2\text{mm}$$

$$T = 379\text{K}, h_{\text{压力计}} = +758\text{mm}$$

(a)用已知数据确定药物的下列物性: i) 液体的比重, ii) 分子量, iii) 液体和蒸气的定容热容($\text{J/mol}\cdot\text{K}$)的线性表

达式 $[C_v = a + bT(K)]$ 。iv) 液体和蒸气的 C_p 线性表达式。v) $P^*(T)$ 的克劳修斯-克拉贝隆表达式。vi) 正常沸点，vii) 正常沸点时的气化热(J/mol)。

(b) 设在 1 atm 操作，计算所需的冷凝器温度。

(c) 计算冷凝器需移走的热量的速率。取氮的热容为常数，等于 $29.0 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。

62. 冷冻干燥是一种食物低温脱水技术，避免食物失味的方法通常用加热法。冷冻干燥时，将食物冷至其中的水全部冻结时的温度。然后将冷冻后的食物放进真空室中，经辐射或微波加热，食物中的冰升华，蒸汽被真空泵抽走。

肉块于 1 mmHg 在加热室中冷冻干燥。肉块中含 72% (质量) 水，进室温度 -26°C ，加料量为 50 kg/min 。随肉块带入的水，有 96% 以 60°C 蒸汽排走；其余以 50°C 液态水留在肉块中。用下列已知的数据和查表得到的水的潜热和焓数据，计算需要多少千瓦的热量。

$$(C_p)_{\text{冰}} = 2.17 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}, (C_p)_{\text{干肉}} = 1.38 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$$

63. 100°F 、250 psi 等摩尔的丙烷和正丁烷混合液进入换热器，出换热器时为 300°F 、250 psi 的蒸气。一种热容 $C_v = 0.6 \text{ Btu/lb}_m \cdot ^\circ\text{F}$ 的高分子量液体作为热流体，经换热器时温度由 600°F 降到 450°F 。这种流体所给出的热量中，有 70% 是传给混合烃的，其余部分则散失到环境中。

(a) 设 $\text{C}_3\text{H}_8(v)$ 和 $\text{C}_4\text{H}_{10}(v)$ 的热容与压力无关， $\text{C}_3\text{H}_8(l)$ 和 $\text{C}_4\text{H}_{10}(l)$ 在任何温度下的比焓与那个温度下的纯饱和组分的比焓相等。计算混合烃的焓变(Btu/lb-mol)。(必要的的数据可由附录 B-2 化学工程师手册的焓表中查得。)

(b) 如进料混合烃的流率为 $200 \text{ lb}_m/\text{h}$ ，计算所需热流体的流率。

64. 苯和甲苯的液体混合物，含 50.0% (质量) C_6H_6 ， $90^\circ C$ 、10 atm，以 550.0 l/h 的流率进入闪蒸罐。进料在罐内的低压情况下，有相当数量气化，罐内由于加入必要的热量，温度保持在 $75^\circ C$ ，液体产物含 43.9 mol% C_6H_6 ，并与气相产物平衡。

(a) 证明进料流股的摩尔流率为 5682 mol/h，且此流股中苯的摩尔分率为 0.541。

(b) 用拉乌尔定律和安托因方程计算气相产物的总压，气相中苯的摩尔分率，液体和蒸气产物的摩尔流率。

(c) 计算所需的加热速率(千瓦)，计算时用下列各个热容公式：

$$C_6H_6(l): C_p(\text{kJ/mol}\cdot^\circ C) = 0.144$$

$$C_6H_6(v): C_p(\text{kJ/mol}\cdot^\circ C) = 0.0740 + 0.330 \times 10^{-5}T$$

($^\circ C$)

$$C_7H_8(l): C_p(\text{kJ/mol}\cdot^\circ C) = 0.176$$

$$C_7H_8(v): C_p(\text{kJ/mol}\cdot^\circ C) = 0.0942 + 0.380 \times 10^{-5}T$$

($^\circ C$)

*65. 连续绝热闪蒸罐用于分离两种液体混合物(A和B)。原料在 T_F 和某个高压下进入，闪蒸到一个低的压力 P ，同时它的温度降到 T 。设 1 mol 进料为基准，令

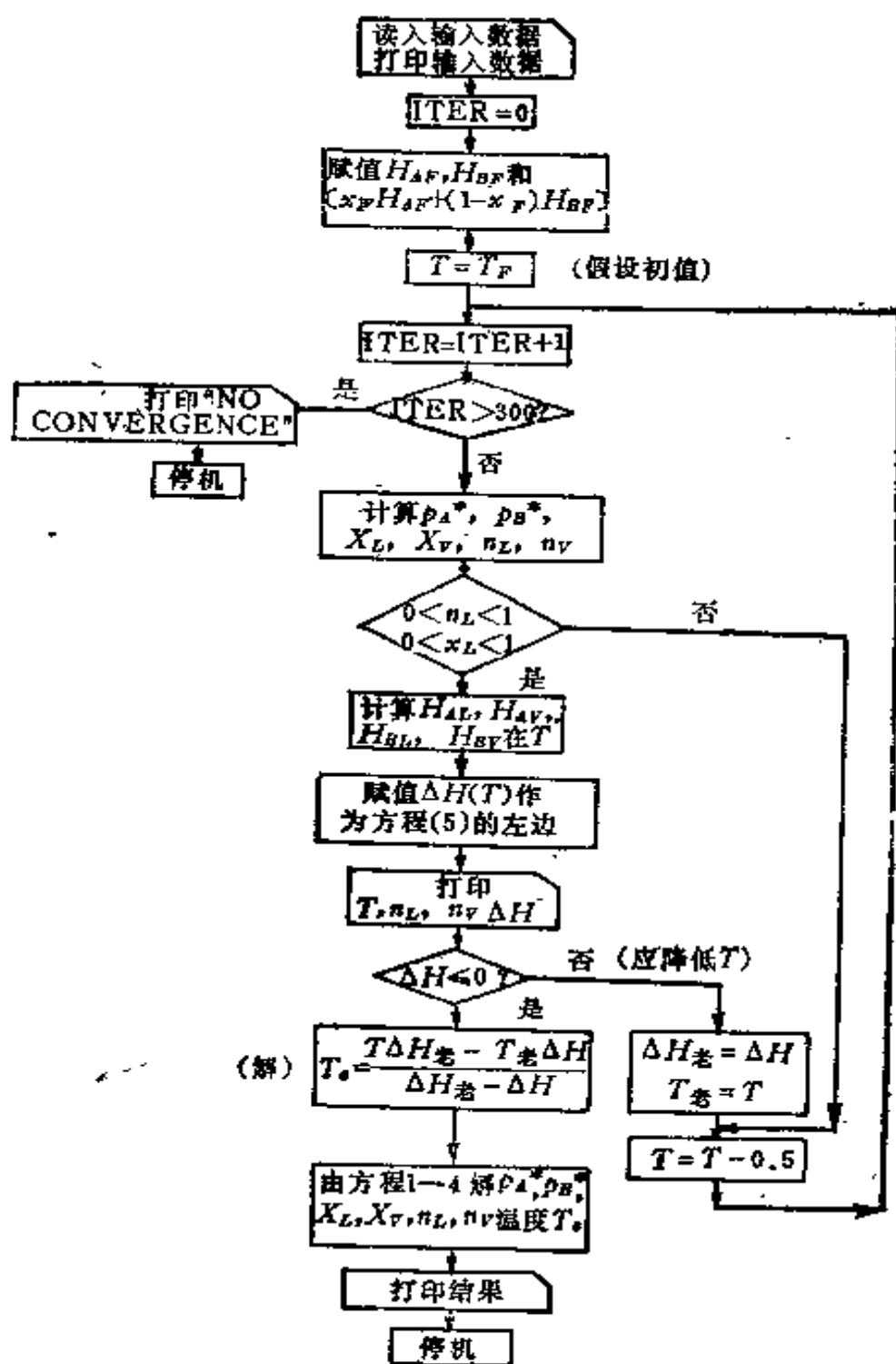
n_L, n_V = 液体产物和蒸气产物的摩尔数

x_L, x_V = 液体产物和蒸气产物中 A 的摩尔分率

$p_A^*(T), p_B^*(T)$ = A 和 B 的蒸气压

T_R, T_{RB} = 计算焓时的参考温度

* 计算机习题。



图p9-3 第65图程序的框图

$$\left. \begin{array}{l} \hat{H}_{AF}(T_F), \hat{H}_{AL}(T), H_{AV}(T) \\ \hat{H}_{BF}(T_F), \hat{H}_{BL}(T), \hat{H}_{BV}(T) \end{array} \right\} \begin{array}{l} A \text{ 和 } B \text{ 在进 料、液 体产} \\ \text{物、蒸气产物中的比 焓} \\ \text{(相对于 } T_R \text{ 和 } T_{RB}) \end{array}$$

(a) 由拉乌尔定律、蒸发器的物料衡算、能量衡算,推导出下列关系式:

$$x_L = \frac{P - p^*_B(T)}{p^*_A(T) - p^*_B(T)} \quad (1)$$

$$x_V = x_L p^*_A(T) / P \quad (2)$$

$$n_L = \frac{x_V - x_F}{x_V - x_L} \quad (3)$$

$$n_V = 1 - n_L \quad (4)$$

$$n_L [x_L \hat{H}_{AF}(T) + (1 - x_L) \hat{H}_{BL}(T)] + n_V [x_V \hat{H}_{AV}(T) + (1 - x_V) \hat{H}_{BV}(T)] - [x_F \hat{H}_{AF}(T_F) + (1 - x_F) \hat{H}_{BF}(T_F)] = 0 \quad (5)$$

(b) 编一个程序,读入并打印出以下各值: x_F 、 T_F (°C), P (mmHg), 进料混合物各个组分的安托因方程系数, 参考温度(即25°C), 液体热容(设为常数), 正常沸点, 汽化热, 两项形的蒸气热容公式即 $C_p = a + bT$ 中的系数。然后用试差法的程序, 计算并打印出闪蒸罐温度和蒸气产物、液体产物的流率、组成。

一种低效率的但是简单的方法是假设一个 T 的值 (T_F 是第一个适宜的假设值), 逐个解方程1至4, 然后算出方程5的等号左侧(等于假设温度的 ΔH , 且当 $T = T_F$ 时必为正值)。然后将 T 降低一定数量, 例如0.5°C, 重复此方法, 直至从一个 T 到另一个 T 时, ΔH 的符号由正变负。真实的 T (此时 $\Delta H = 0$) 必介于最后两个假设值之间, 并由线性内插法确定。

执行这套方法的框图示于图p9-3。编出程序, 检验方法是: 当进料温度110°C, 气化压力1atm, 将1摩尔的等摩尔正戊

烷(A)、正庚烷(B)混合物闪蒸,求汽化温度、产物流股量(摩尔)和组成(摩尔分率)。可用下列各热容公式:

$$C_7H_{16}(l); C_p(\text{kJ/mol}\cdot^\circ\text{C}) \approx 0.195$$

$$C_7H_{16}(g); C_p(\text{kJ/mol}\cdot^\circ\text{C}) \approx 0.115 + 0.341 \times 10^{-3}T$$

($^\circ\text{C}$)

$$C_8H_{18}(l); C_p(\text{kJ/mol}\cdot^\circ\text{C}) = 0.216$$

$$C_8H_{18}(g); C_p(\text{kJ/mol}\cdot^\circ\text{C}) = 0.137 + 0.409 \times 10^{-3}T$$

($^\circ\text{C}$)

66. 空气的温度为 30°C ,相对湿度为30%,用空气湿度图估算它的绝对湿度、湿体积,比焓、湿球温度和露点。(见例9-4-5)

67. 摇动式湿度计是一种测量湿空气的湿球温度和干球湿度的仪器。用多孔布(灯芯带)缠绕在温度计的水银球上,温度计在空气中旋转。随着灯芯带中的水蒸发,温度计球的温度下降,最后稳定在空气的湿球湿度。干球温度由装在吊具上的第二个温度计上读得。

一个夏日,气象局报告气温为 86°F ,相对湿度为25%。但是你觉得十分闷热,认为湿度应大于80%。就取出摇动式湿度计加以旋转,读得干球温度用 85°F ,湿球温度为 79°F ,到底是谁对?

68. 湿空气封装在 40°C 、2 l烧瓶中,慢慢冷却烧瓶。当温度达到 25°C 时,烧瓶壁上的水珠变得明显起来。

(a) 这种 40°C 空气的相对湿度、绝对湿度和湿球温度是多少?

(b) 计算烧瓶中水的质量。(见例9-4-5)

(c) 计算空气从 40°C 到 25°C 间的焓变(焦耳)。

(d) 以烧瓶内的湿空气作为体系,列出该封闭体系过程的

能量衡算式，并以此计算空气冷却终了时应该传递的热量（焦耳）。（设气体为理想气体，因此 $\hat{H} = U + RT$ ）

69. 湿滤饼通过一连续热空气干燥器，在其中每分钟要蒸发10kg水。干热空气进干燥器的流率为400kg/min。出口气体温度为50℃，将出口气体冷到20℃，有一部分水冷凝。

(a) 用湿度图估算50℃湿空气的比焓，湿球温度、相对湿度和露点。（见例9-4-5）

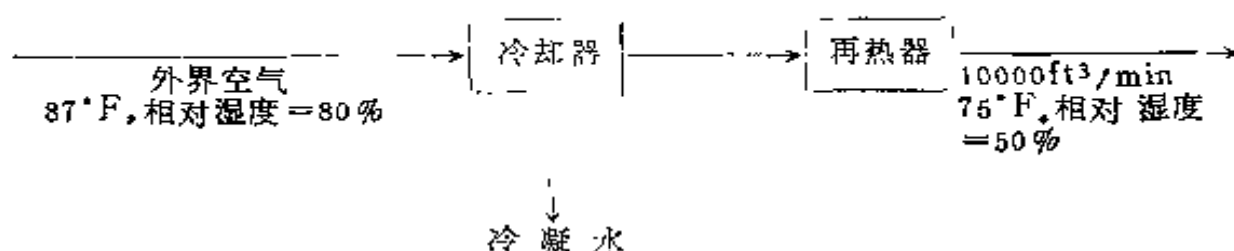
(b) 确定20℃湿空气的绝对湿度和比焓。

(c) 用分题(a)和(b)的结果计算水的冷凝速率。

(d) 在冷却和冷凝过程中移热速率多大？

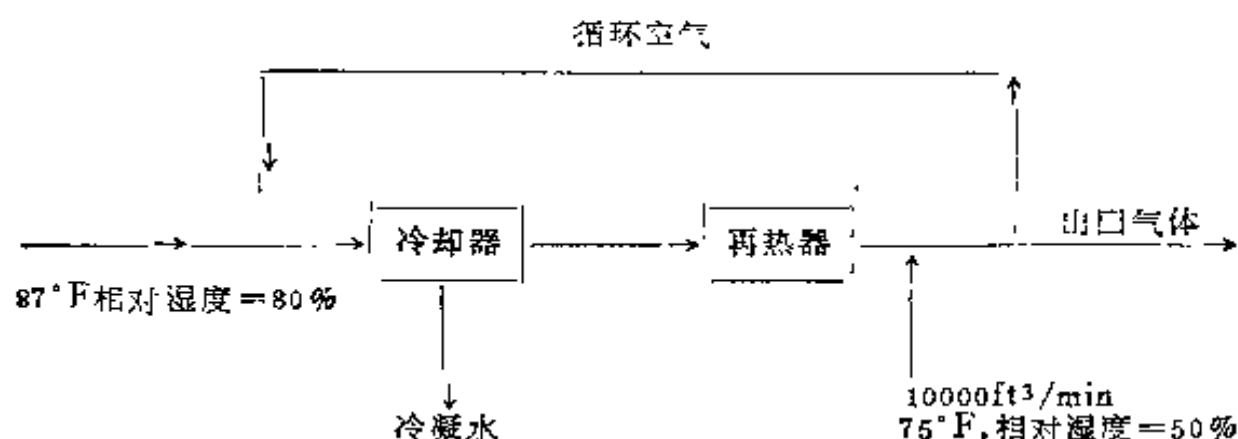
70. 有一个车间的中心空调机要订购。在一个典型的夏日，外界的空气为87°F、相对湿度80%。如果车间内希望保持75°F、相对湿度50%，打算在这样的条件下送风10000ft³/min。

(a) 用湿度图计算水冷凝的速率，以此速率冷凝水时空气应冷到什么温度，如果全部空气均从外界输入（见下面的流程图），所需的冷量为多少吨。（1吨 = 12000Btu/h）

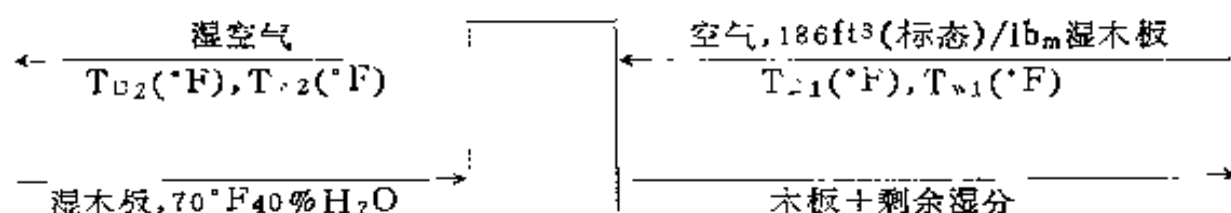


(b) 假如用循环系统（正如要采用的那样），如流程图所示。

循环比(ft³循环气/ft³出口气)为7:1。计算需要多少吨总冷量。（这就是在订购设备时所要的规格。）由于利用空气循环，节约所需冷量的百分数是多大？



71. 湿木板在连续回转干燥器中干燥，操作压力为1个大气压。进干燥器的木板为70°F，湿含量40%。要求从干燥器出来的木板湿含量小于15%。热空气进干燥器时的流率为 186 ft^3 (标态)/lb 湿木材。监测干燥器的性能时，如果取被干燥木板样品直接测定木板的湿含量，这种方法太麻烦，几乎不可能实现自动化。可以用另外一种方法，就是在空气管道的进出口都装上干球和湿球温度计，被干燥木板的湿含量由物料衡算确定。



装置投入运转后，记录得下面各个数据：

进口空气： $T_{D1} = 220^\circ\text{F}$ ， $T_{W1} = 90^\circ\text{F}$

出口空气： $T_{D2} = 100^\circ\text{F}$ ， $T_{W2} = 88^\circ\text{F}$

进口空气中的水气含量可以忽略，进口空气的比焓估计为 50.0 Btu/lb 干空气。

(a) 用湿度图计算出口空气流股的绝对湿度 ($\text{lb}_m \text{ H}_2\text{O} / \text{lb}_m$ 干空气) 和焓 (Btu/lb 干空气)。然后计算每加入一磅湿木板，出口空气中水的质量。设干空气的分子量为29.0。

(b) 计算出口木板的湿含量, 从而确定能否达到设备规定的水含量 $<15\%$ 。

(c) 如装置绝热操作, 干木板的热容为 $0.500 \text{ Btu/lb}_m \cdot ^\circ\text{F}$, 木板的出口温度是多少?

72. 以图9-4-1为模式, 用表列热容和潜热数据画一张 1 atm 下苯-空气体系的湿度图。在图上的下列各曲线上至少找出两点, 并画出曲线的示意图。

(a) 0°C 和 50°C 间的饱和曲线。

(b) 50% 相对湿度曲线, 称这条曲线上的两点为 A 和 B 。

(c) 通过 A 点的绝热饱和线, 将此曲线延伸至位于饱和曲线上面的焓标尺, 由交点查出 \hat{H} 值。

(d) 通过 A 点的焓偏差曲线。

(e) 通过 B 点的等湿容积曲线。

73. 干球温度 39°C 和相对湿度 10% 的空气, 绝热增湿至相对湿度 70% 。

(a) 用湿度图估算空气的绝热饱和温度。

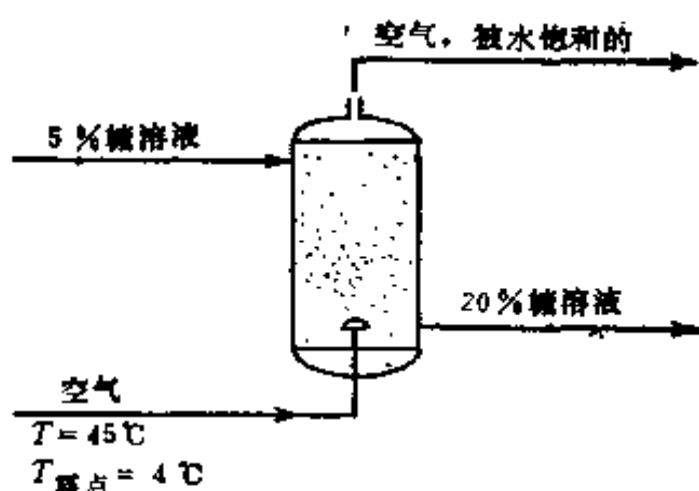
(b) 估算空气的最终温度, 为增湿 25 kg/min 的进口空气, 加水的速率应多大? (见例9-4-7)

74. 进纺织品干燥器的空气(干球温度 $= 40^\circ\text{C}$, 露点温度 $= 10^\circ\text{C}$) 流率为 $10 \text{ m}^3/\text{min}$, 离开时的相对湿度为 90% 。

(a) 用湿度图确定进口空气的湿容积和绝对湿度; 然后用此结果确定通过干燥器的干空气流率。

(b) 如果干燥器绝热操作, 计算空气的最终温度和干燥器中水的汽化速率。(见例9-4-7)

75. 糖的水溶液要从 5% 糖浓缩到 20% 糖(质量)。糖溶液连续地加入鼓泡塔。 45°C 、露点为 4°C 的空气鼓泡通过塔, 排出时为饱和空气。可认为空气增湿是绝热的。



用湿度图解下列各个问题:

(a) 进口和出口空气的绝对湿度是多少?

(b) 每加入1磅糖溶液, 必须加入多少磅干空气? 相应的加入湿空气的体积是多少?

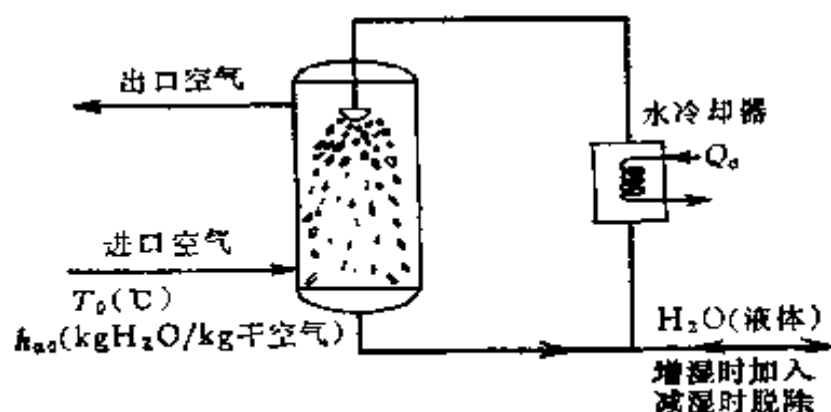
(这个分题的第二个问题用图来求)

76. 20°F 、压力为760mmHg、相对湿度70%的冷空气, 通过一组蒸汽加热盘管得到调节, 然后经水喷淋室, 最后通过第二组蒸汽加热盘管。通过第一组盘管时, 空气被加热到 75°F 。供给喷淋室的水温调节到等于进喷淋塔空气的湿球温度, 故可以假设增湿装置在绝热条件下操作。要求离开空气调节装置的空气为 70°F 、相对湿度35%。用图9-4-2解下列各问题:

(a) 供给喷淋塔的水温应多高?

(b) 为保证空气达到最终的状态, 从喷淋塔离开的空气的相对湿度多大?

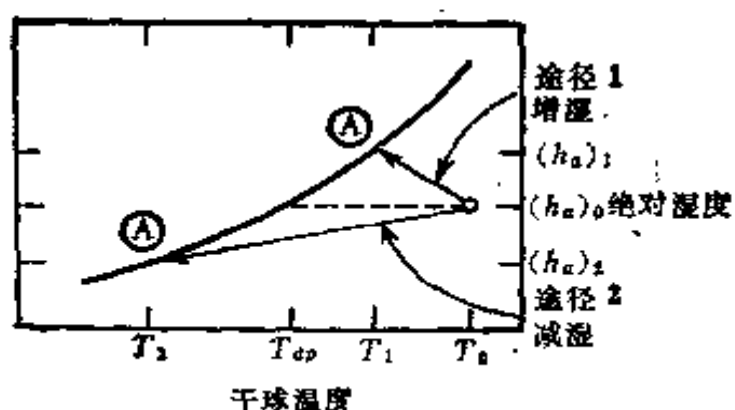
(c) 从喷淋塔排出的空气的干球温度多高?



(d) 计算每立方英尺原先的空气汽化多少磅水?

77. 喷雾冷却是藉空气与水雾接触, 而使空气得以冷却和使空气增湿

或减湿的方法。离塔的水是循环的。



在湿度图上，表示初始温度 T_0 和露点 T_{dp} 的空气在喷雾冷却时的两条可能的途径示于左图。如果空气在大于 T_{dp} 的最终温度（比如为 T_1 ）时达到饱和，则最终

空气湿度 $(h_a)_1$ ，大于初始湿度 $(h_a)_0$ ，所以空气在冷却时增湿。

相反，如果空气的最终温度小于 T_{dp} （比如 T_2 ），则 (h_a) 最终小于 $(h_a)_0$ ，空气在冷却时减湿。因此就可以将水喷进空气中，使水从空气移走。唯一的要求是液体水温度必须低于 T_{dp} 。

用图9-4-2解下列喷雾冷却的问题：

(a) 用喷雾塔将 90°F 、相对湿度10%的空气冷却至 60°F 。在循环回路中不用冷却器，塔是在空气沿绝热饱和曲线变化的情况下操作。问每处理一磅干空气必须补充多少水。

(b) 将每小时1000磅、 85°F 、相对湿度50%的空气，冷却至 50°F 并减湿。空气离冷却塔时是饱和的。液体水离冷却塔时为 50°F ，一部分排掉，其余部分被冷却和循环。塔无热损失。计算循环回路中必须的排水速率，以及冷却器的热负荷 Btu/h。（提示：后面那个计算用总能量衡算计算。）

78. 1atm时氨在水中的溶解积分热为

$$\Delta \hat{H}_s(25^\circ\text{C}, n = 2\text{mol H}_2\text{O/mol NH}_3) = -78.2\text{kJ/mol}$$

计算 25°C 、1atm时，300mol NH_3 溶于600mol水时所伴随的焓变。

79. 一种水溶液含20mol% NaOH ，是将80克 NaOH 溶于

必要数量的水中制得的。

(a) 在最终混合物中含有多少摩尔的NaOH和水?

(b) 如果NaOH和水的初温均为25℃,为了使溶液也是25℃,应移走多少热量? 设过程在恒压下进行,故 $Q = \Delta H$,并用表9-5-1计算 ΔH 。

80. 用表9-5-1计算相对于下列各状况中,含1molHCl/4molH₂O,25℃盐酸的比焓(J/molHCl)

(a) 25℃的HCl(g)和H₂O(l)。

(b) H₂O(l)和25℃无限稀释的HCl溶液。(见式9-5-2)

81. 10g固体氢氧化钠溶于200g、25℃的水中。估算形成的溶液,相对于纯水和无限稀释的25℃NaOH溶液的焓(kJ/mol溶液)。

82. 硫酸溶液经标定是8N(此处1N = 1克当量/升,1摩尔H₂SO₄含2克当量)。溶液的比重为1.230,热容为3.00J/g混合物·℃。计算50℃该溶液相对于纯水和无限稀释的25℃H₂SO₄溶液的比焓(J/molH₂SO₄)。

83. 你准备将2摩尔的100%硫酸用足够的水配制成30mol% H₂SO₄(水溶液)。酸和水的初始温度均为25℃。

(a) 为保持最终溶液的温度为25℃,应移走多少热量?(见例9-5-1)

(b) 假若烧瓶的质量为150g,烧瓶及其内容物的热容为3.30J/g·℃。如果烧瓶隔热良好,可看作是绝热的,则体系的最终温度多高?(提示:在列此间歇过程的能量衡算式时,可设 $\Delta \hat{U}_s = \Delta \hat{H}_s$ 和 $C_v \approx C_p$ 。)

84. 将HCl(g)吸收在水中得15mol%盐酸。液体水进吸收塔时为25℃,HCl气进塔温度为130℃,盐酸离塔温度为40℃。计算每生产100mol酸要从吸收塔移走热量的速率。(见例

9-5-1)

85. 0.1mol%苛性钠(NaOH)溶液在连续式蒸发器中浓缩。溶液进设备的温度为25℃, 流率为150mol/min, 浓缩到50℃、5mol%。200℃、1.1bar的热空气鼓泡通过蒸发器。离塔时于50℃、1atm被水饱和。

(a) 计算所需的进口空气体积流率。

(b) 计算需传给设备或从设备向外传递热量的速率。计算时可用表9-5-1中的溶解热数据。并假设单位质量的总溶液的热容为纯水的热容。

86. 80°F、含45%(质量)NaOH的水溶液用温度相等的液体水稀释。混合装置可认为是绝热的。

(a) 用图9-5-1焓浓图估算进料溶液和水的比焓。

(b) 如果稀释比为1lb H₂O/2lb 进料溶液, 计算NaOH在产物中的质量百分数。然后由过程的能量衡算计算最终溶液的 \hat{H} 。最后, 用图9-5-1确定最终溶液的温度。(见例9-5-2)

(c) 证明分题(b)可以在图9-5-1上用图解法计算, 计算时可在与两个进料流股相当的两点间画一条线, 将产物流股的点落在这线上, 位置定好以后, 用杠杆规则进行计算。如设A, B, C点分别表示进料溶液、纯水和产物溶液则:

$$\frac{|AC|}{|BC|} = \frac{\text{稀释水的质量}}{\text{进料溶液的质量}}$$

87. 每小时200 kg、60℃、含20mol%醋酸钠(NaC₂H₃O₂)的水溶液, 进入蒸发结晶器。当溶液处于蒸发器的低压时, 16.9%的水沸腾出来, 留下的溶液被浓缩, 并形成三水醋酸钠(NaC₂H₃O₂·3H₂O)结晶沉淀出来。产物为结晶和15.4mol%NaC₂H₃O₂饱和水溶液的平衡混合物。离蒸发器的物料(结晶、溶液和水气)均为50℃。

(a) 计算结晶器的进料速率, kmol/h。

(b) 计算三水醋酸钠结晶的生产速率(kg/h), 和悬浮有结晶的液体溶液的质量流率(kg/h)。

(c) 估算传进或传出结晶器热量的速率(kJ/h), (在结晶器的状态。) 采用下列各物性数据:

$$C_p(\text{所有的溶液}) = 3.5 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$C_p(\text{结晶}) \approx 1.2 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{汽}) = 32.4 \text{ kJ/kmol} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\hat{\Delta H}_v(\text{H}_2\text{O}) = 4.39 \times 10^4 \text{ kJ/kmol}$$

无水醋酸钠的溶解热:

$$\hat{\Delta H}_s(25^\circ\text{C}) = -1.71 \times 10^4 \text{ kJ/kmol NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2(s)$$

水化热: $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2(s) + 3\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s)$

$$\hat{\Delta H}(25^\circ\text{C}) = -3.66 \times 10^4 \text{ kJ/kmol}$$

88. 苛性钠溶液含6% NaOH(质量)。用表9-5-1的溶解热数据, 计算该溶液在 $T = 200^\circ\text{F}$ 、相对 32°F 纯水和 68°F 无限稀释溶液的焓(Btu/lb. 溶液)。设表9-5-1中的溶解热可用于 68°F 时的, 而6%溶液的热容为 $0.94 \text{ Btu/lb}_m \cdot ^\circ\text{F}$ 。将计算结果与图9-5-1所得的 \hat{H} 对比。(提示: 可采用这样的过程途径: 由 68°F 无限稀释溶液形成 68°F 的纯NaOH, 将形成6%溶液所需的水从 32°F 变到 68°F ; 水与NaOH混合; 将所得的溶液加热到 200°F 。)

89. 分析一种氨水溶液, 得知它含有30%(质量) NH_3 。

(a) 用图9-5-2确定1atm的密封烧瓶中, 与这种溶液相平衡的蒸气中 NH_3 的质量分率, 以及相应的体系温度。

(b) 假如分题(a)中的液相占体系总质量的90%, 通过衡算计算体系的总组成和比焓。(见例9-5-3) 然后用图解法证明

杠杆规则(见例9-5-3与例9-5-4之间所介绍的杠杆规则)是适用的。

90. 含60(质)% NH_3 的 NH_3 - H_2O 混合物,置于密闭容器中于 140°F 达到平衡。混合物的总质量为250g。用图9-5-2和杠杆规则求体系各相中 NH_3 和水的质量。

91. 氨溶液的流率为200lb/h,在高压下闪蒸。溶液含氨为0.70lb NH_3 /lb,相对于 H_2O (32°F)和 NH_3 (液, -40°F)的焓为-50Btu/lb_m。液体和气体流股从装置流出时为1atm、 80°F 。用图9-5-2确定蒸气产物和液体产物的质量流率和氨的质量分率,以及需给予蒸发器的传热速率(Btu/h)。(见例9-5-4)

第十章 反应过程的能量衡算

化学反应往往伴随着大的焓变，这种焓变可以是正的，也可以是负的。如果反应器的 ΔH 是正的，热量必然是加入的，以保持温度(因而也使反应速率)不致下降。有时候供热的价值会超过反应物的价值。相反，如 ΔH 是负的，热量是从反应器除去；热量表现得有利还是不利，决定于从反应器传出热量能够达到的有效程度，和在过程的何处利用这些热量。不论是反应时吸热还是放热，都会对化学过程的经济性起着很大的作用。

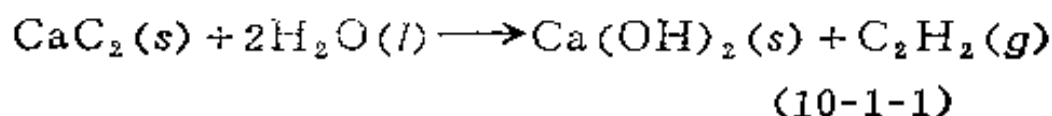
本章将叙述如何根据表列的反应物的物性和产物的物性，确定反应时的焓变，以及算得的反应焓如何与反应过程的能量衡算联系起来。

10—1 反应热

反应热或反应焓 $\Delta H(T, P)$ ，是在下列情况下所进行的反应的产物焓与反应物焓之差(即 $H_{\text{产物}} - H_{\text{反应物}}$)：

1. 反应物以化学计量的量加入，反应进行完全。
2. 反应物于温度 T 和压力 P 时加入，产物在同样温度、压力下离开。

例如，反应



在25℃和总压为1atm时的反应热为

$$\Delta \hat{H}_r(25^\circ\text{C}, 1\text{atm}) = -125.4\text{kJ/mol} \quad (10-1-2)$$

式(10-1-1)和式(10-1-2)这两个式子说明,假如1摩尔固体氯化钙与2摩尔液体水完全反应会生成1摩尔固体氢氧化钙和1摩尔乙炔。初温和终温均为25℃,总压1atm不变,则 $H_{\text{产物}} - H_{\text{反应物}} = -125.4\text{kJ}$ 。如果反应进行的条件可使能量衡算式简化为 $Q = \Delta H$,那末在反应过程中,反应体系释放125.4kJ。(回忆一下负的 Q 表示从体系传出热量)

$\Delta \hat{H}_r$ 的单位常常发生混淆。例如,设 $2A + B \longrightarrow 3C$ 的反应热为 -5kJ/mol ,你或许会问“每摩尔的什么?”只要你回想一下,给定的 $\Delta \hat{H}_r$ 是适用于每种物质的化学计量数的,这个疑问就不会存在了。例如对于 $2A + B \longrightarrow 3C$, $\Delta \hat{H}_r = -50\text{kJ/mol}$,就是下面这些式子的简化符号:

$$\Delta \hat{H}_r = \frac{-50\text{kJ}}{1\text{mol A 反应}} = \frac{-50\text{kJ}}{1\text{mol B 反应}} = \frac{-50\text{kJ}}{3\text{mol C 产生}}$$

比如你想知道在温度 T 时,已知反应中有多少 C 产生,将这个量乘上第三个比值即可知总的焐变。

简言之,如果反应物或反应产物 A 的化学计量系数为 η ,在 $T = T_0$ 时消耗或产生的 A 为 n 摩尔,则总焐变为

$$\Delta H = \frac{\Delta \hat{H}_r(T_0)}{\nu_i} n_i \quad (10-1-3)$$

有关反应热的几点说明和性质综合如下:

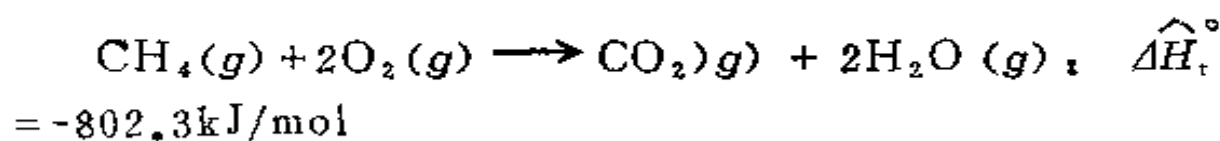
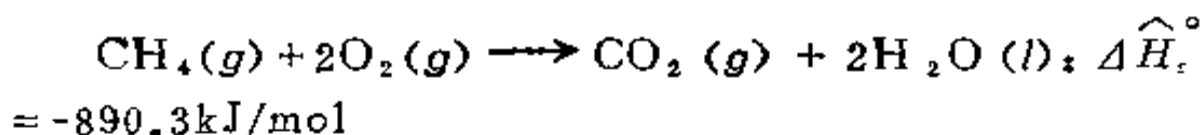
1. 标准反应热 $\Delta \hat{H}^\circ$ 是指反应物和产物在特定温度和压力下(一般是25℃和1atm)的反应热。

2. 如 $\Delta \hat{H}_r(T)$ 为负值,就说反应在温度 T 是放热的,如 $\Delta \hat{H}_r(T)$ 为正值,反应在温度 T 时是吸热的。

3. 在低压和中压, $\Delta \hat{H}_r$ 几乎与压力无关。

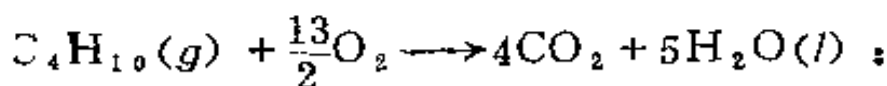
4. 反应热的数值与化学计量式写法有关, 例如 $A \longrightarrow B$ 的 $\Delta \hat{H}^\circ$ 为 $2A \longrightarrow 2B$ 的 $\Delta \hat{H}^\circ$ 的一半。(你回过头去看 $\Delta \hat{H}_f^\circ$ 的定义, 这是有道理的。)

5. 反应热的值与反应物和产物的聚集态(气、液、固)有关, 例如:



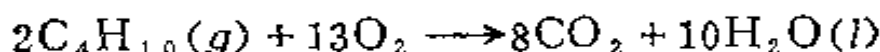
这两个反应的不同点在于第一个反应中生成的水是液态, 第二个反应是气态。由于焓是状态函数, 所以两个反应热之差必等于2摩尔水在25℃汽化所伴随的焓变——即 $2\Delta \hat{H}_v(25^\circ\text{C})$ 。

例10-1-1 气态正丁烷燃烧的标准反应热如下:



$$\Delta \hat{H}_f^\circ = -2878 \text{ kJ/mol}$$

(a) 求下列反应的标准反应热



解 $\Delta \hat{H}_f^\circ = 2(-2878 \text{ kJ/mol}) = -5756 \text{ kJ/mol}$

(b) 如果要生产40mol CO_2 , 计算反应物和产物(如均为25℃)间的焓变。

解 由式(10-1-3)

$$\Delta H = \frac{-2878 \text{ kJ}}{4 \text{ mol CO}_2} \bigg| \frac{40 \text{ mol CO}_2}{1} = -28780 \text{ kJ}$$

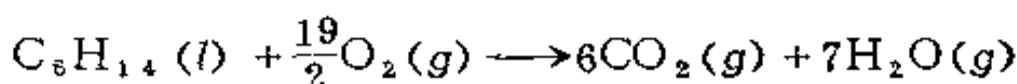
如反应在定容的密封反应器中进行, 放出或吸收的热量由反应物和产物间的内能差来确定。如果化学计量数的反应

物在温度 T 反应完全，反应的内能 $\Delta \hat{U}_r(T)$ 等于 $U_{\text{产物}} - U_{\text{反应物}}$ 。

假如进行一个反应， ν_i 为第 i 个气相反应物或产物的计量系数。如果气体可看作理想气体，液体和固体的反应物和产物的比容与气体的相比可忽略的话，反应的内能与反应热的关系为

$$\Delta \hat{U}_r(T) = \Delta \hat{H}_r(T) - RT(\underbrace{\sum \nu_i}_{\text{气相产物}} - \underbrace{\sum \nu_i}_{\text{气相反应物}}) \quad (10-1-4)$$

例如反应



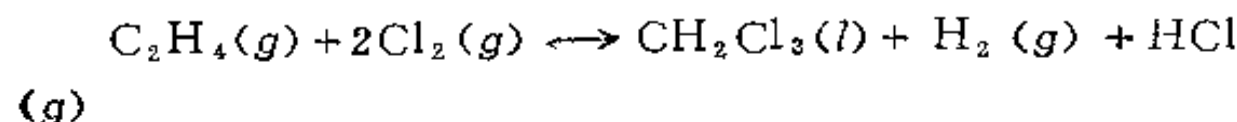
由式(10-1-4)，反应的内能为

$$\begin{aligned} \Delta \hat{U}_r(T) &= \Delta \hat{H}_r(T) - RT(6 + 7 - \frac{19}{2}) \\ &= \Delta \hat{H}_r(T) - \frac{7}{2}RT \end{aligned}$$

如果没有气相的反应物或产物，则很符合 $\Delta \hat{U}_r = \Delta \hat{H}_r$ 这样的近似关系。

例10-1-2 $\Delta \hat{U}_r$ 的计算

下列反应的标准反应热为 $\Delta \hat{H}_r(25^\circ\text{C}) = -420.8\text{kJ/mol}$ 。



计算该反应的 $\Delta \hat{U}_r$ 。

解 由计量式

$$\sum \nu_i(\text{产物气体}) = 1 + 1 = 2$$

$$\Sigma \nu_i(\text{反应物气体}) = 1 + 2 = 3$$

由式(10-1-4)

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H_r = RT(2-3) \\ &= -420.8 \text{ kJ/mol} - \frac{8.314 \text{ J/298K}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \frac{-11 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \\ &= -418.3 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

思考题

1. 什么是反应热？什么是标准反应热？

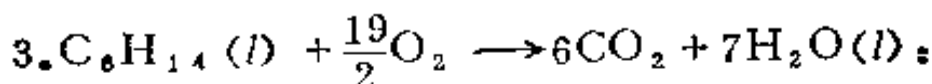
2. 设反应 $2A \rightarrow B$ 的 $\Delta \hat{H}^\circ$ 为 -40 kJ/mol

(a) (kJ/mol A 反应) 的比值多大？

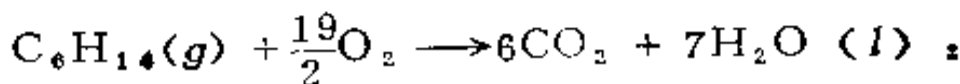
(b) 反应在 25°C 、 1 atm 是放热的还是吸热的？

(c) 如果反应物和产物的温度相等，应加给反应器热量还是从反应器移走热量？（设能量衡算式为 $Q = \Delta H$ ）

(d) 如反应是绝热的 ($Q = 0$)，产物离开时的温度比反应物进入时的温度高还是低？



$$\Delta \hat{H}^\circ = -4163 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta \hat{H}^\circ = -4195 \text{ kJ/mol}$$

反应物的标准态为 25°C 、 1 atm 。这两个 $\Delta \hat{H}^\circ$ 间差值的物理意义是什么？

4. 对反应 $A(\text{g}) + 2B(\text{g}) + C(\text{l}) \rightarrow D(\text{g}) + 2E(\text{s})$ 写出用 $\Delta \hat{H}(T)$ 表示的 $\Delta \hat{U}(T)$ 。

10-2 反应热的测定和计算: 盖斯定律

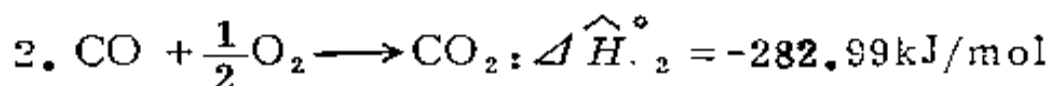
反应热可在热量计中测定,热量计的结构是:一个密闭的反应器浸在一液体中,液体置于隔热良好的容器中。液体的温升或温降可以测定,并以此来确定反应所产生或消耗的热量。根据所传递的热量和已知的反应物、产物的热量,可算出 $\Delta \hat{H}^\circ$ 。

但是这种方法有许多局限。例如,假如要确定反应

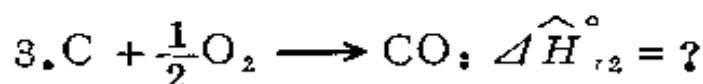


的 $\Delta \hat{H}^\circ$, 你可以将2摩尔碳和1摩尔氧一起放入反应器中。但是你却决不会得到2摩尔一氧化碳。如果反应物的温度为25℃或接近25℃或低于25℃, 由于在这种温度时碳和氧的反应速率低得无法测定,以致什么反应也不会进行。反之,如果混合物被加热到C和O₂的反应速率可测定时,所得的产物要末是纯CO₂,要末最好也只是CO和CO₂的混合物,因此就无法确定单独生成CO时的反应热。

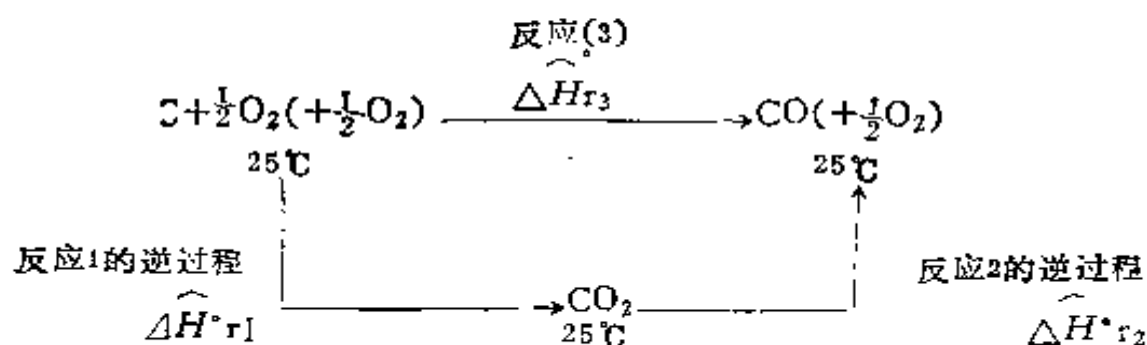
但是,你可以将反应分开来进行



并通过实验测定它们的反应热。你就可以为反应设计一个过程途径,即



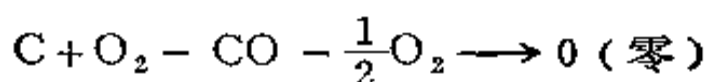
由于 \hat{H} 是一个状态函数



$$\begin{aligned}
 \Delta \hat{H}_{r3}^\circ &= \Delta \hat{H}_{r1}^\circ + (-\Delta \hat{H}_{r2}^\circ) = -393.51 + 282.99 \\
 &= -110.52 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

因此根据两个可测量的反应热，可算出无法测定的反应热。

将反应方程式1和2作为代数式来处理，可更直接地得到这个结果。如将方程1减去方程2，结果为



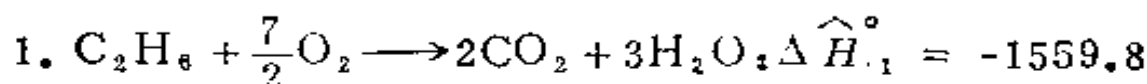
即 $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}$ (反应3)

反应3的标准反应热可用同样的运算从反应1和2的反应热算得，即 $\Delta \hat{H}_{r3}^\circ = \Delta \hat{H}_{r1}^\circ - \Delta \hat{H}_{r2}^\circ$ ，可见就是上面所得的结果。

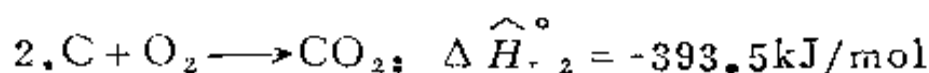
这种方法称为盖斯定律，其含意可表述为：如果反应1的化学计量式可用代数运算（乘上一个常数，相加和相减）从反应2、3…的化学计量式算得，则反应热 $\Delta \hat{H}_{r1}^\circ$ 可用同样的运算方法从反应热 $\Delta \hat{H}_2^\circ$ 、 $\Delta \hat{H}_3^\circ$ ……算得。

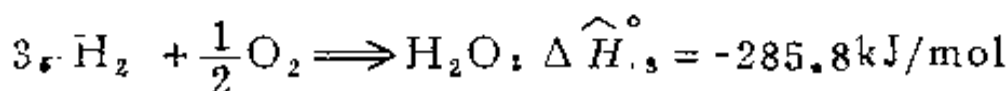
例10-2-1 盖斯定律

由实验测得下列各燃烧反应的标准反应热：



kJ/mol





用盖斯定律和所给的反应热确定下面第4个反应式的标准反应热:



解 很容易证明

$$(4) = 2 \times (2) + 3 \times (3) - 1$$

因此由盖斯定律

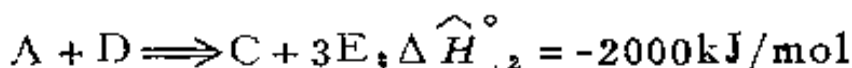
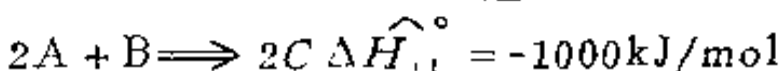
$$\Delta \hat{H}_{f,4}^\circ = 2\Delta \hat{H}_{f,2}^\circ + 3\Delta \hat{H}_{f,3}^\circ = -84.6 \text{ kJ/mol}$$

这个反应热无法直接测量, 因为无法使碳和氢反应只生成一种反应产物乙烷。

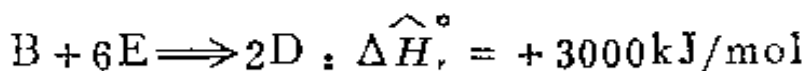
思考题

1. 什么是盖斯定律?

2. 假如用实验测得下面这组反应的反应热:



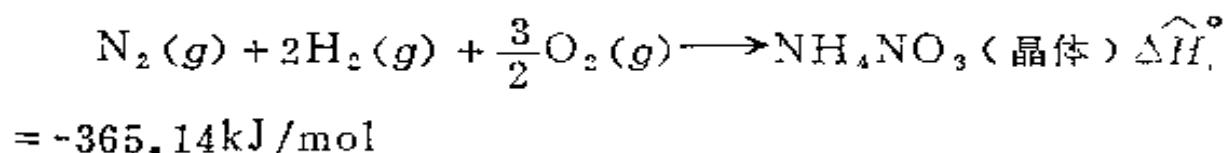
用盖斯定律证明



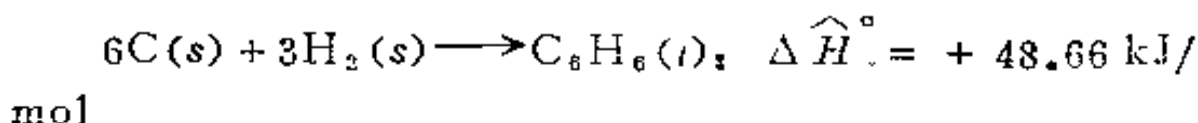
10-3 生成反应和生成热

一种化合物的生成反应是组成化合物的原子(通常存在于自然界, 例如为 O_2 而不是 O)生成化合物的反应。这种反应的标准反应热就是化合物的标准生成热 $\Delta \hat{H}_{f,i}^\circ$ 。

许多化合物的标准生成热列于本书附录B-3和化学工程师手册3-137至3-144页。例如结晶硝酸铵的 $\Delta \hat{H}_f^\circ$ 为-365.14 kJ/mol,其意义为。



同样,液体苯的 $\Delta \hat{H}_f^\circ = 48.66 \text{ kJ/mol}$,或



元素的标准生成热为零(为什么?)

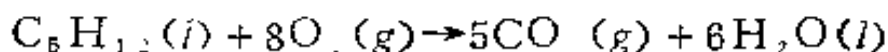
这可用盖斯定律说明,即参加反应的第*i*种物质的化学计量系数为 ν_i ,该物质的标准生成热为 $(\Delta \hat{H}_f^\circ)_i$,则此反应的标准反应热为

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = \sum_{\text{产物}} \nu_i (\Delta \hat{H}_f^\circ)_i - \sum_{\text{反应物}} \nu_i (\Delta \hat{H}_f^\circ)_i \quad (10-3-1)$$

在此式中一切元素的标准生成热必为零。式(10-3-1)的推导在下例中说明。

例10-3-1 由生成热确定反应热

确定液体正戊烷燃烧的标准反应热。设 $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 为燃烧产物。



解 由式(10-3-1)

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = 5(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{CO}_2(\text{g})} + 6(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{l})}$$

由附录B-3查得生成热

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = [5(-393.51) + 6(-285.84) - (-173.0)]$$

$$\text{kJ/mol} = -3509 \text{ kJ/mol}$$

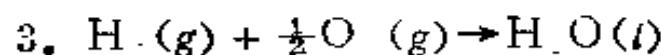
为了推导计算 $\hat{\Delta H}_f^\circ$ 的式子，我们可以写出反应物和产物的生成反应的化学计量式：



$$\hat{\Delta H}_1^\circ = (\hat{\Delta H}_f^\circ)_{\text{C}_5\text{H}_{12}(l)}$$

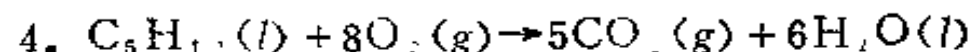


$$\hat{\Delta H}_2^\circ = (\hat{\Delta H}_f^\circ)_{\text{CO}_2(g)}$$



$$\hat{\Delta H}_3^\circ = (\hat{\Delta H}_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(l)}$$

要求的反应为



$$\hat{\Delta H}^\circ = ?$$

可由 $5 \times (2) + 6 \times (3) - (1)$ 算得(请加以证明)。这就是根据盖斯定律计算 $\hat{\Delta H}_f^\circ$ 的式子。

确定已知分子结构的化合物生成热的方法，见Reid, Prausnitz和Sherwood所著的书。

思考题

1. 反应 $2\text{CO} \rightarrow 2\text{C} + \text{O}_2$ 的标准反应热 $\hat{\Delta H}_r^\circ = +221.0 \text{ kJ/mol}$ 。用此结果计算 CO_2 的标准生成热，并用表列数据检验结果。

2. $\text{C}_3\text{H}_8(l)$ 的 $\hat{\Delta H}_f^\circ$ 为 -28.64 kcal/mol ， $\text{C}_3\text{H}_8(g)$ 的

\hat{H}_f° 为 -24.82 kcal/mol 。这两个数据差值的物理意义是什么?

3. 设有反应

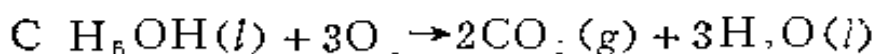


写出用反应物和产物的标准生成热表示 \hat{H}° 的式子。

10-4 燃 烧 热

一种物质的标准燃烧热 \hat{H}_c° ，是一种物质与氧反应生成规定的产物，且反应物和产物均为 25°C 、 1atm 时的反应热。（参考态可以任取，但通常取 25°C 、 1atm 。）

各种手册中列有一些物质的标准燃烧热。所给的值是以下列各假设作为依据的：(a) 燃料中的所有碳均生成 $\text{CO}_2(g)$ ，(b) 所有的氢均生成 $\text{H}_2\text{O}(l)$ ，(c) 所有的硫均生成 $\text{SO}_2(g)$ ，(d) 所有的氮均生成 $\text{N}_2(g)$ ，(e) 所有的氯均生成无限稀释的 HCl 溶液。例如液体乙醇的标准燃烧热在附录 B-3 中查得为 $\hat{H}_c^\circ = -1278.9 \text{ kJ/mol}$ ，其意义为



$$\hat{H}_c^\circ(25^\circ\text{C}, 1\text{atm}) = -1278.9 \text{ kJ/mol}$$

还有一些燃烧热数据载于《化学工程师手册》第 3-145 页至 3-147 页。

只含可燃物和燃烧产物的标准反应热可由表列标准燃烧热，应用赫斯定律算出。在设计假想的反应途径时，应：(a) 一切可燃的反应物在 25°C 与 O_2 燃烧，(b) 燃烧产物均一起生成

反应产物。步骤(b)包括反应产物的燃烧反应逆过程,由于这两个步骤中只有燃烧反应,所以总焓变(即为所求的反应热)可完全由燃烧热来确定,即

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = \sum_{\text{反应物}} \nu_i (\Delta \hat{H}_c^\circ)_i - \sum_{\text{产物}} \nu_i (\Delta \hat{H}_c^\circ)_i \quad (10-4-1)$$

如果任何一种反应物或产物本身就是燃烧产物〔如 CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(l)$, SO_2 , ……〕,则它们在式(10-4-1)中的 $\Delta \hat{H}_c^\circ$ 项必为零。

注意此式与用生成热计算 $\Delta \hat{H}_r^\circ$ 的式子相似,只是此式是反应物之和减去产物之和,此式推导在下例中说明。

例10-4-1 由燃烧热计算反应热

计算乙烷脱氢的标准反应热



解 由附录B-3, $(\Delta \hat{H}_c^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_6} = -1559.9 \text{ kJ/mol}$,

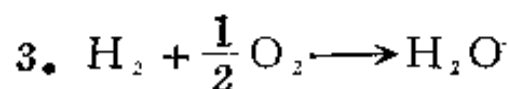
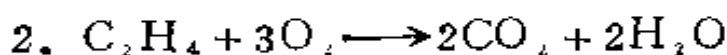
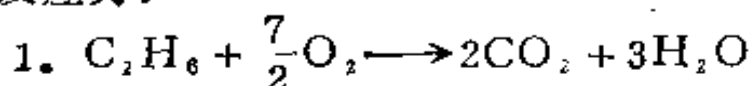
$$(\Delta \hat{H}_c^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_4} = -1411.0 \text{ kJ/mol},$$

$$(\Delta \hat{H}_c^\circ)_{\text{H}_2} = -285.84 \text{ kJ/mol}$$

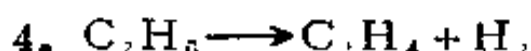
由式(10-4-1),

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H}_r^\circ &= (\Delta \hat{H}_c^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_6} - (\Delta \hat{H}_c^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_4} - (\Delta \hat{H}_c^\circ)_{\text{H}_2} \\ &= -136.9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

作为一个例解,我们用盖斯定律来证明这个式子的正确性,燃烧反应为:

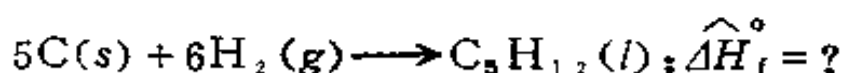


很容易看出，反应



可由(1) - (2) - (3)得到，这就是根据盖斯定律得到的结果。

式(10-4-1)的主要用途之一是确定可燃物的生成热，这种可燃物不能自发进行生成反应。例如，戊烷的生成反应



这个反应无法在实验室进行，但是碳、氢、戊烷均能燃烧，且它们的标准燃烧热可由实验测定。因此戊烷的生成热可由式(10-4-1)算出，即

$$\begin{aligned} (\hat{\Delta H}_f^\circ)_{\text{C}_5\text{H}_{12}(l)} &= 5(\hat{\Delta H}_c^\circ)_{\text{C}(s)} + 6(\hat{\Delta H}_c^\circ)_{\text{H}_2(g)} \\ &\quad - (\hat{\Delta H}_c^\circ)_{\text{C}_5\text{H}_{12}(l)} \end{aligned}$$

10-5 反应过程的能量衡算

10-5a 一般步骤

我们在第九章中叙述了列、解非反应过程的能量衡算问题。其步骤是选所有进出体系物料的参考态，计算这些流股组分相对于参考态的焓，计算

$$\Delta H = \sum_{\text{出口}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{进口}} n_i \hat{H}_i \quad (10-5-1)$$

并将此 ΔH 值代入能量衡算式。但是当体系进行化学反应时，这个方法就要有所改变，因为式(10-5-1)算得的 ΔH 值并不包括反应的焓变。

通常有好几种方法建立反应体系的能量衡算，它们之间的不同在于计算焓时的参考条件有差异。设在温度 T 。(此温

度常为25℃,但不一定总是25℃),体系中每一个反应的 $\Delta \hat{H}_r^\circ$ 已知或可算。下面是两种常用的参考条件选取方法,以及对应每一种基准计算 ΔH 的方法:

1.参考条件:反应物和产物温度 T_0 , $\Delta \hat{H}_r^\circ$ 已知的聚集态,非反应物质在任何适当的温度(例如反应器进口温度,或平均热容表的参考温度)。

当选好了这些参考条件后,计算过程的焓变时,可象第九章中的方法那样,画一张表,将进出口流股组分的流率 n_i 和比焓 \hat{H}_i 填入表内,然后计算:

$$\Delta H = \frac{n_{AR} \Delta \hat{H}_r^\circ}{\gamma_A} + \sum_{\text{出口}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{进口}} n_i \hat{H}_i \quad (10-5-2)$$

式中, A =任意一种反应物或产物

n_{AR} =过程中产生或消耗的 A 摩尔数(不一定是 A 在进料中的或在产物中的摩尔数)

γ_A = A 的化学计量系数。不论 n_{AR} 还是 γ_A 均为正值
假如有多个反应物,式(10-5-2)中一定要包含每一个反应的 $n_{AR} \Delta \hat{H}_r^\circ / \gamma_A$ 项。(下面要谈到的方法2,对于有多个反应物的情况就比较简单。)

2.参考条件:组成反应物和产物的元素,温度25℃,非反应分子在任何合适的温度。也要画一张填写所有流股组分 n_i 和 \hat{H}_i 的表,只是现在这张表中反应物或产物的 \hat{H}_i ,是各物质25℃的生成热与物质由25℃变到它进口或出口状态所需显热和潜热之和。过程的总焓变即为

$$\Delta H = \sum_{\text{出口}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{进口}} n_i \hat{H}_i \quad (10-5-3)$$

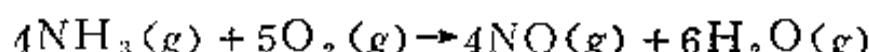
如果以元素作为参考态,式(10-5-2)中的反应项就不需要了,因为在式(10-5-3)中,产物生成热减去反应物生成热时,这一项就自然地算进去了。

举例来说,CH₄与空气燃烧生成CO₂和H₂O,对这样的过程,第一种方法的参考态就是25℃的CH₄(g),O₂(g),N₂(g),CO₂(g),H₂O(l),在第二种方法中就是25℃的C(s),H₂(g),O₂(g),N₂(g)。

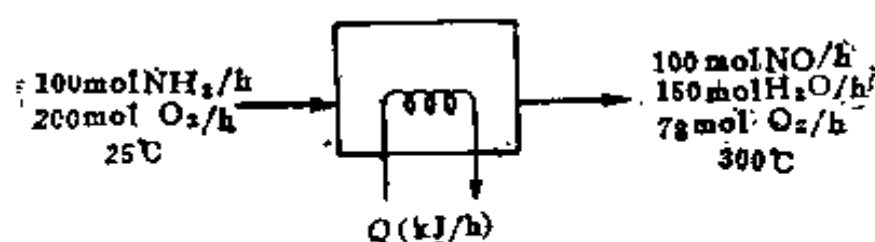
下面举例说明第一种方法。

例10-5-1 氨氧化反应器的能量衡算

25℃、1 atm氨氧化反应的标准反应热为 $\Delta \hat{H}_r^\circ = -904.6$ kJ/mol。



25℃时100mol NH₃/h和200mol O₂/h加入反应器,氨在反应器内完全消耗掉。产物流股于300℃呈气态离开反应器。如操作压力约为1 atm,计算应传给反应器或从反应器传出多少热量。



解 基准:
已知的进料速率
由物料衡算
得来的各个流率
示于左图。

(验证一下产物流率)焓表如下所示:

参考态: NH₃(g), O₂(g), NO(g), H₂O(g), 在25℃
计算未知的焓

$$\text{O}_2(\text{g}, 300^\circ\text{C}): \hat{H} = \bar{C}_p(300^\circ\text{C})[300^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}]$$

查表9-3-1

物 质	$n_{\text{进}}$	$\hat{H}_{\text{进}}$	$n_{\text{出}}$	$\hat{H}_{\text{出}}$
NH ₃	100	0	—	—
O ₂	200	0	75	—
NO	—	—	100	—
H ₂ O	—	—	150	—

$$\begin{aligned}\hat{H} &= (275^{\circ}\text{C})(30.80 \text{ J/mol}\cdot^{\circ}\text{C}) \\ &= 8470 \text{ J/mol} = 8.470 \text{ kJ/mol (填入焓表)}\end{aligned}$$

$$\text{NO}(g, 300^{\circ}\text{C}): \hat{H} = \int_{25^{\circ}\text{C}}^{300^{\circ}\text{C}} (C_p)_{\text{NO}} dT$$

查表B-2

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \int_{25}^{300} (29.50 + 0.8188 \times 10^{-2}T - 0.2925 \\ &\quad \times 10^{-6}T^2 + 0.3652 \times 10^{-9}T^3) dT \\ &= 8453 \text{ J/mol} = 8.453 \text{ kJ/mol (填入焓表)}\end{aligned}$$

$$\text{H}_2\text{O}(g, 300^{\circ}\text{C}): \hat{H} = \bar{C}_p(300^{\circ}\text{C})[300^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C}]$$

查表9-3-1

$$\begin{aligned}\hat{H} &= (275^{\circ}\text{C})(34.80 \text{ J/mol}\cdot^{\circ}\text{C}) \\ &= 9570 \text{ J/mol} = 9.570 \text{ kJ/mol (填入焓表)}\end{aligned}$$

计算 ΔH 。由于过程中消耗 100 mol NH₃/h，我们可将式(10-5-2)写成

$$\begin{aligned}\Delta H \text{ (kJ/h)} &= \frac{1 \text{ mol NH}_3 \text{ 起反应}}{\text{h}} \left| \frac{-904.6 \text{ kJ}}{4 \text{ mol NH}_3} \right. \\ &\quad \left. + \underbrace{\sum n_i \hat{H}_i}_{\text{出}} - \underbrace{\sum n_i \hat{H}_i}_{\text{进}} \right|\end{aligned}$$

由本题进出口焓表算得

$$= -19700 \text{ kJ/h}$$

能量衡算：忽略动能变化

$$Q = \Delta H = -19700 \text{ kJ/h}$$

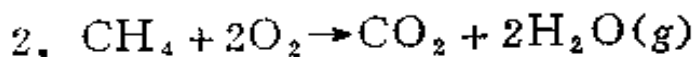
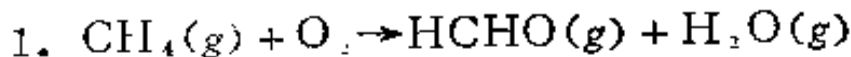
因此为保持产物温度为 300°C ，必须要从反应器取出 19700 kJ/h 的热量。

例如知道了温度 T_0 时的反应热，要知道另一个温度 T 时的 $\Delta \hat{H}$ 。这个计算正好是例10-5-1所完成的那样，要用到温度 T 时反应物和产物的进出口化学计量系数，并取 $\Delta \hat{H}_f(T_0)$ 已知的状态作为参考状态。对于例10-5-1来说， $\{n_{\text{进}}\}$ 应为 $4 \text{ mol NH}_3(\text{g})$ 和 $5 \text{ mol O}_2(\text{g})$ ， $\{n_{\text{出}}\}$ 应为 $4 \text{ mol NO}(\text{g})$ 和 $6 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g})$ 。

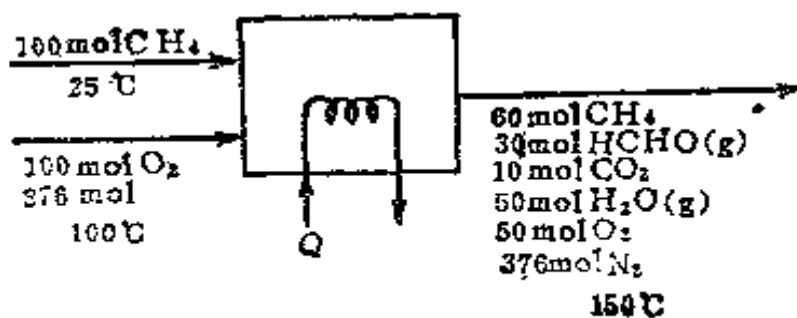
第二种可选的参考条件，即组成反应物和产物的、以自然形态存在的原子，在具有多个同时存在的反应过程中，往往特别适用。这种方法示于下例。

例10-5-2 甲烷氧化反应器的能量衡算

甲烷在连续式反应器中用空气氧化生产甲醛。副反应是甲烷燃烧生成 CO_2 的反应。



以 100 mol 加到反应器的甲烷为基准的流程图如下所示：



压力足够低，可认为是理想气体。如甲烷 25°C 进反应器，空气 100°C 进反

应器，要保持出口产物流股为 150°C ，需取走多少热量？

解 基准: 100mol加进的CH₄

由于所有流股中的组分量已知, 可直接进行能量衡算。
取生成反应物和产物的25℃各种原子(即C、O₂、H₂)为基准,
非反应物质N₂也取25℃(这个温度是平均热容表, 即表9-3-1
的参考温度。)算得所有的流股组分的焓后, 所得焓表如下:

参考态: 25℃, C、O₂、H₂、N

物 质	n _进	$\widehat{H}_{进}$	n _出	$\widehat{H}_{出}$	
CH ₄	100	-74.85	60	-69.95	
O ₂	100	2.235	50	3.785	n: mol
N ₂	376	2.187	376	3.655	\widehat{H} : kJ/ mol
HCHO	—	—	30	-114.74	
CO ₂	—	—	10	-393.4	
H ₂ O	—	—	50	-237.56	

计算焓值

$$O_2(100^\circ C): \widehat{H} = \overline{C_p}(100^\circ C)[100^\circ C - 25^\circ C]$$

由表 9-3-1 查 $\overline{C_p}$

$$(\widehat{H}_{O_2})_{进} = 2235 \text{ J/mol} = 2.235 \text{ kJ/mol}$$

$$O_2(150^\circ C): \widehat{H} = \overline{C_p}(150^\circ C)[150^\circ C - 25^\circ C] \xrightarrow{\text{表9-3-1}} (\widehat{H}_{O_2})_{出} \\ = 3.758 \text{ kJ/mol}$$

$$N_2(100^\circ C): \widehat{H} = 75\overline{C_p}(100^\circ C) \xrightarrow{\text{表9-3-1}} (\widehat{H}_{N_2})_{进} \\ = 2.187 \text{ kJ/mol}$$

$$N_2(150^\circ C): \widehat{H} = 125\overline{C_p}(150^\circ C) \xrightarrow{\text{表9-3-1}} (\widehat{H}_{N_2})_{出} \\ = 3.655 \text{ kJ/mol}$$

CH₄(25℃): 我们必须在25℃由元素组成CH₄。

$$\hat{H} = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{CH}_4} \quad (\text{由附录 B-3 查 } \Delta \hat{H}_f^\circ)$$

$$(\hat{H}_{\text{CH}_4})_{\text{进}} = -74.85 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} \text{CH}_4(150^\circ\text{C}): \quad (\hat{H}_{\text{CH}_4})_{\text{出}} &= (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{CH}_4} + \int_{25}^{150} (C_p)_{\text{CH}_4} dT \\ &= -74.85 + 4.90 \\ &= -69.95 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HCHO}(g, 150^\circ\text{C}): \quad \hat{H} &= (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{HCHO}}(g) + \int_{25}^{150} (C_p)_{\text{HCHO}} dT \\ &= -115.90 + 1.14 = -114.74 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\text{CO}_2(150^\circ\text{C}): \quad \hat{H} = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{CO}_2}(g) + [125 \bar{C}_p(150^\circ\text{C})]$$

由附录 B-3 查 $\Delta \hat{H}_f^\circ$, 由表 9-3-1 查 \bar{C}_p

$$\hat{H} = -241.83 + 4.27 = -237.56 \text{ kJ/mol}$$

由式(10-5-3)计算 ΔH

$$\Delta H = \sum_{\text{出}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{进}} n_i \hat{H}_i = -15400 \text{ kJ}$$

能量衡算, 忽略动能变化

$$Q = \Delta H = -15400 \text{ kJ}$$

当实际采用各种分子作为参考物时, 要设计一条从进口到出口的假设途径, 在此途径中使各反应物由进口温度变到 25°C , 让它们等温反应, 再将产物提高到出口温度。一定能证明式(10-5-2)算得的 ΔH , 必然是这些单独的变化之和。

同样地, 假定元素作为参考态, 就相当于将反应物变到 25°C , 将其分解成它们的元素, 并在 25°C 生成产物, 再将产物提高到出口温度。作为练习, 证明一下这个方法与式(10-5-3)

计算的 ΔH 是一致的。

当出现多个反应时,选各种分子作为能量衡算的参考物,需要知道每个反应的作用,以便分别确定每个反应在式(10-5-2)中的第一项并加和起来。如果用各种原子作为参考物,就不必如此麻烦了。

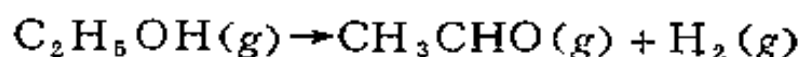
10-5b 未知出口条件的过程:绝热反应器

在此之前所谈的反应体系中,进口和出口条件均已规定,所需加入的热量可由能量衡算式确定。

在另一类重要的问题中,规定了进口条件、加入的热量和产物组成,要求计算出口温度。解这种问题时,需计算相对于所选参考态的、用未知的最终温度表示的产物的焓,将所得的表达式代入能量衡算式($Q = \Delta H$,或绝热反应器为 $\Delta H = 0$)以计算 $T_{\text{出口}}$ 。

例10-5-3 绝热反应器的能量衡算

乙醇脱氢生成乙醛



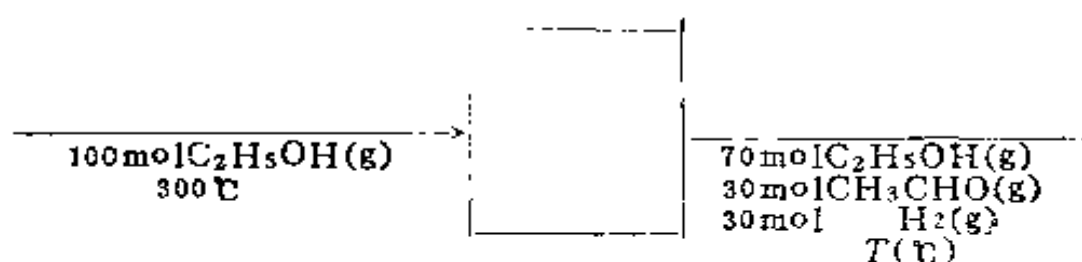
$$\Delta \hat{H}^\circ_{\text{f}}(25^\circ\text{C}) = +68.95 \text{ kJ/mol}$$

反应在绝热反应器中进行。乙醇蒸气于 300°C 进入反应器,转化率为30%。用下列各热容值,计算产物的温度:

$$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g): C_p = 0.110 \text{ kJ/mol} \cdot ^\circ\text{C} \\ \text{CH}_3\text{CHO}(g): C_p = 0.080 \text{ kJ/mol} \cdot ^\circ\text{C} \\ \text{H}_2(g): C_p = 0.029 \text{ kJ/mol} \cdot ^\circ\text{C} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g) \\ \text{CH}_3\text{CHO}(g) \\ \text{H}_2(g) \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{设在本题范围} \\ \text{内, 热容不变。} \end{array}$$

解 基准: 100 mol 进料,由物料衡算得到的结果示于下面流程图上:

由于只有一个反应,且反应热已知,选 25°C 反应物和产物



、作为参考条件。(而不选该温度下各种原子作为参考条件)

参考态: 25°C , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$ 、 $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$
 计算进口的焓

物 质	$n_{\text{进}}$	$\hat{H}_{\text{进}}$	$n_{\text{出}}$	$\hat{H}_{\text{出}}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	100		70	
CH_3CHO	—	—	30	$n \text{ mol}$
H_2	—	—	30	$\hat{H}: \text{kJ/mol}$

$$\begin{aligned}
 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}, 300^{\circ}\text{C}): \hat{H} &= \int_{25}^{300} (C_p)_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})} dT \\
 &= (0.110 \text{ kJ/mol} \cdot ^{\circ}\text{C})(300 - 25)^{\circ}\text{C} \\
 &= 30.25 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

$$\sum_{\text{进}} n_i \hat{H}_i = (100 \text{ mol})(30.25 \text{ kJ/mol}) = 3025 \text{ kJ}$$

计算 25°C 反应项

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta \hat{H}^{\circ}}{\nu} n_i &= \frac{+68.95 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{CHO} \text{ 生成}} \frac{30 \text{ mol } \text{CH}_3\text{CHO} \text{ 生成}}{1} \\
 &= 2069 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

计算出口焓。在所有情况下

$$\begin{aligned}
 H &= \int_{25}^T C_p dT \xrightarrow{\text{恒定的 } C_p} C_p(T - 25) \\
 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}): \hat{H}(T) &= 0.110(T - 25) \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

$$\text{CH}_3\text{CHO}(g): \hat{H}(T) = 0.080(T - 25) \text{ kJ/mol}$$

$$\text{H}_2: \hat{H}(T) = 0.029(T - 25) \text{ kJ/mol}$$

$$\sum_{\text{出}} n_i \hat{H}_i = [(70)(0.110) + (30)(0.080) + (30)(0.029)]$$

$$(T - 25) = (11.0T - 274) \text{ kJ}$$

由式(10-5-2)计算 ΔH

$$\begin{aligned} \Delta H &= \frac{\Delta \hat{H}_r^\circ}{\nu_A} n_A + \sum_{\text{出}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{进}} n_i \hat{H}_i \\ &= 2069 + (11.0T - 274) - 3025 = (11.0T - 1230) \text{ kJ} \end{aligned}$$

能量衡算, 忽略动能变化

$$Q = \Delta H \xrightarrow[\substack{\text{绝热} \\ Q=0}]{\substack{\text{绝热} \\ Q=0}} \Delta H = 11.0T - 1230 = 0 \longrightarrow T = 112^\circ\text{C}$$

在本例中, 由于假定所有的热容均为常数, 做起来就很简单, 能量衡算式变为 T 的线性方程。如果热容采用 $C_p = a + bT$ 这样的形式, 就得解二次方程, 还不算太困难; 但是如 $C_p(T)$ 是一个大于一阶的多项式, 所得的非线性方程必须得用试差法去解。

另一类问题是加入的热量和出口温度已规定, 但产物组成不知道。解这类问题需要物料和能量衡算联解, 如下列所示。

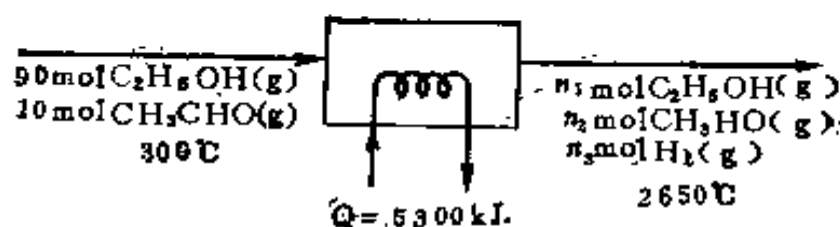
例10-5-4 物料与能量联合衡算

例10-5-3中的乙醇脱氢反应进料温度为 300°C 。进料中含90mol%乙醇, 其余为乙醛。为防止温度下降太快, 将反应抑制在低转化率, 因此供热给反应器。如加热速度为每100mol进料气体5300kJ, 出口温度为 265°C 。用例10-5-3中的热容数据, 计算反应器中乙醇的转化率。

解 基准: 100 mol 进料气体



$$\widehat{\Delta H}_r^\circ = 68.95 \text{ kJ/mol}$$



有3个未知数,但没有3个物料衡算式可用于解 n_1 、 n_2 和 n_3 (自己试一下并加以确认)。这个问题

必须列出和联算两个物料衡算式和一个能量衡算式才能得到解决。

$$\text{C的衡算: } (90)(2) + (10)(2) = 2n_1 + 2n_2$$

$$n_1 + n_2 = 100 \quad (1)$$

$$\text{H的衡算: } (90)(6) + (10)(4) = 6n_1 + 4n_2 + 2n_3$$

$$6n_1 + 4n_2 + 2n_3 = 580 \quad (2)$$

能量衡算:

参考态: 25°C, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$ 、 $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$

物 质	n_i	$\widehat{H}_{\text{进}}$	$n_{\text{出}}$	$\widehat{H}_{\text{出}}$	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	90	30.3	n_1	26.4	
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g})$	10	22.0	n_2	19.2	$n: \text{mol}$
$\text{H}_2(\text{g})$	—	—	n_3	7.0	$\widehat{H}: \text{kJ/mol}$

$\widehat{H} = \bar{C}_p(T - 25^\circ\text{C})$, 由表9-3-1查热容

$$\begin{aligned} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{进口}}: \widehat{H} &= (0.110 \text{ kJ/mol} \cdot ^\circ\text{C})(300^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}) \\ &= 30.3 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$(\text{CH}_3\text{CHO})_{\text{进口}}: \widehat{H} = (0.080)(275) = 22.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{进口}}: \hat{H} &= (0.110)(265 - 25) \\ &= 26.4 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$(\text{CH}_3\text{CHO})_{\text{出口}}: \hat{H} = (0.080)(240) = 19.2 \text{ kJ/mol}$$

$$(\text{H}_2)_{\text{出口}}: \hat{H} = (0.029)(240) = 7.0 \text{ kJ/mol}$$

$$Q = \Delta H$$

由式(10-5-2)

$$\begin{aligned}Q &= \frac{(n_{\text{H}_2})_{\text{出}} \Delta \hat{H}_r^\circ}{\nu_{\text{H}_2}} + \sum_{\text{出}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{进}} n_i \hat{H}_i \\ 5300 &= \frac{n_3(68.95)}{1} + 26.4n_1 + 19.2n_2 + 7.0n_3 - (90) \\ &\quad (30.3) - (10)(22.0) \\ 26.4n_1 + 19.2n_2 + 76.0n_3 &= 8247 \quad (3)\end{aligned}$$

联解式1~3得

$$n_1 = 7.5 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)$$

$$n_2 = 92.5 \text{ mol CH}_3\text{CHO}(g)$$

$$n_3 = 82.5 \text{ mol H}_2(g)$$

乙醇的转化率为

$$x = \frac{(n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})_{\text{进}} - (n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})_{\text{出}}}{(n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})_{\text{进}}} = \frac{90 - 7.5}{90} = 0.917$$

10-5c 溶液的热化学*

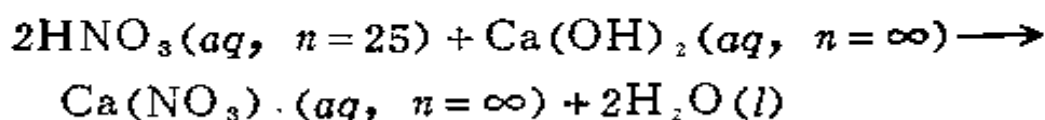
由溶质元素和溶剂在25℃生成溶液所伴随的焓变称为溶液的标准生成热。如果一种溶液,每摩尔溶质含 n 摩尔溶剂,则

$$(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{溶液}} = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{溶质}} + \Delta \hat{H}_s^\circ(n) \quad (10-5-4)$$

* 阅读本节之前,先复习9-5a节和9-5b节可能有帮助。

式中 $\hat{\Delta H}_s^\circ$ 为 25℃ 的溶解热 (见 9-5 节)。根据 $\hat{\Delta H}_f^\circ$ 和 $\hat{\Delta H}_s^\circ$ 的定义, 溶液生成热的因次为 (能量)/(溶质摩尔数)。

带有溶液的标准反应热, 可由溶液的生成热计算。例如, 对于反应:



这个反应的标准反应热为

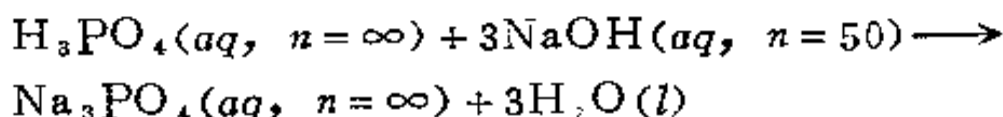
$$\begin{aligned} \hat{\Delta H}_r^\circ &= (\hat{\Delta H}_f^\circ)_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(aq)} + 2(\hat{\Delta H}_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(l)} - 2(\hat{\Delta H}_f^\circ)_{\text{HNO}_3(aq, n=25)} - (\hat{\Delta H}_f^\circ)_{\text{Ca}(\text{OH})_2(aq)} \\ &= -114.2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

最后这个式子的意义是说, 如果一种溶液, 是 50 mol H_2O 中含 2 mol HNO_3 ($n=25$), 用 1 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和, 这 1 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解于足够量的水中, 以致再加水不会造成焓变 ($n=\infty$), 这种中和过程的 ΔH 值为 -114.2 kJ 。

在反应中溶液的标准生成热已列成表格 (象附录 B-3 那样), 表列的数值可直接代入 $\hat{\Delta H}_f^\circ$ 的式子中; 另外, 必须先将纯溶质的生成热与溶解热相加算出 $(\hat{\Delta H}_f^\circ)_{\text{溶液}}$ 。

例 10-5-5 标准中和反应热

(a) 计算下面这个反应的 $\hat{\Delta H}_r^\circ$



(b) 如果有 5 mol NaOH 溶于 250 mol 水中, 用稀磷酸在 25℃ 完全中和, 相伴的焓变是多少?

解 (a) $\text{H}_3\text{PO}_4(aq)$: $\hat{\Delta H}_f^\circ = -309.3 \text{ kcal/mol}$

$$= -1294 \text{ kJ/mol}$$

(由化学工程师手册第3-140页查得)

$$\text{NaOH}(aq, n=50): \hat{\Delta H}_f^\circ = (\hat{\Delta H}_f^\circ)_{\text{NaOH}(s)} + \hat{\Delta H}_s^\circ \\ (n=50)$$

由附录B-3查 $(\hat{\Delta H}_f^\circ)$, 由表9-5-1查 $(\hat{\Delta H}_s^\circ)$

$$\hat{\Delta H}_f^\circ = (-426.6 - 42.51) \text{ kJ/mol} \\ = -469.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Na}_3\text{PO}_4(aq): \hat{\Delta H}_f^\circ = -471.9 \text{ kcal/mol} \\ = -1974 \text{ kJ/mol}$$

(由化学工程师手册第3-143页查得)

$$\text{H}_2\text{O}(l): \hat{\Delta H}_f^\circ = -285.8 \text{ kJ/mol (由表B-3查得)}$$

$$\hat{\Delta H}_r^\circ = (\hat{\Delta H}_f^\circ)_{\text{Na}_3\text{PO}_4(aq)} + 3(\hat{\Delta H}_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(l)} - (\hat{\Delta H}_f^\circ)_{\text{H}_3\text{PO}_4(aq)} - 3(\hat{\Delta H}_f^\circ)_{\text{NaOH}(aq, n=50)} \\ = -130.1 \text{ kJ/mol}$$

(b) 如果5mol溶解的NaOH被中和, 则

$$\Delta H(25^\circ\text{C}) = \frac{130.1 \text{ kJ}}{3 \text{ mol NaOH}} \left| \frac{5 \text{ mol NaOH}}{3 \text{ mol NaOH}} \right| \\ = -216.8 \text{ kJ}$$

$$\text{当按} \quad \sum_{\text{产物}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{反应物}} n_i \hat{H}_i$$

计算反应过程的 ΔH 时, 且有一种反应物或产物是溶液, 它的比焓的因次通常为(能量/溶质摩尔数), 因此相应的 n_i 值应为溶质的而不是总溶液的摩尔数或摩尔流率。但麻烦的是所得的溶液生成热单位总是用要求的单位, 但溶液的热容一般是以单位质量的总溶液而不是单位质量的溶质为基准的, 因此

引起麻烦。为了计算溶液在温度 T 时的比焓[用(能量)/(溶质摩尔数)表示],必须首先算出相当于1摩尔已溶溶质的溶液质量 m ,然后将

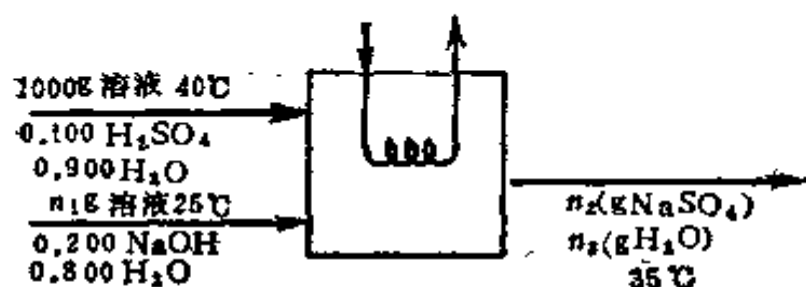
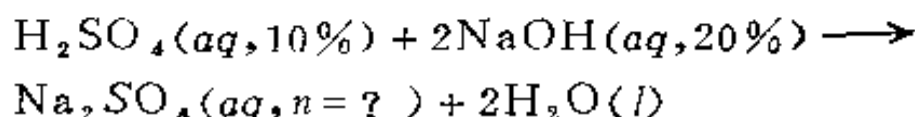
$$m \int_{T_{B.O.C}}^T (C_p)_{\text{溶液}} dT$$

与溶液的标准生成热相加。下面的例子中说明这种计算。

例10-5-6 中和过程的能量衡算

40℃、10%(质) H_2SO_4 水溶液,在连续反应器中用25℃、20%(质) $NaOH$ 水溶液中和。如果产物离开时的温度为35℃,移热速度应多大(kJ)/(kg H_2SO_4 溶液)?

解 基准: 1kg H_2SO_4 溶液 = 1000g H_2SO_4 溶液



这个问题看来很简单,但是解题所需的一些中间计算却显得比较困难。让我们将必定要做的几点综合如下:

下:

- i) 由物料衡算解 n_1, n_2, n_3 。
- ii) 计算各个溶液的溶剂/溶质的摩尔比。(这些在查表列的溶解热算溶液的焓时要用。)
- iii) 计算溶液的焓。(另外还需要计算组成才能使用表列的溶液热容。)
- iv) 写出能量衡算式,解出移热速率。

可见这几项并没有真正新的东西,而且在得到最终结果

的过程中，大部分的计算只是将溶液的组成从质量分率换算到摩尔比再换算到质量比这样简单的换算，这种换算是为得到溶液性质的有用数据所需的。

用物料衡算解 n_1 和 n_3 ，并计算生成的水量。

$$\begin{aligned} \text{S衡算: } & \frac{100\text{gH}_2\text{SO}_4}{98.1\text{gH}_2\text{SO}_4} \left| \frac{32.0\text{gs}}{142\text{gNa}_2\text{SO}_4} \right. \\ & = \frac{n_2(\text{gNa}_2\text{SO}_4)}{142\text{gNa}_2\text{SO}_4} \left| \frac{32.0\text{gS}}{142\text{gNa}_2\text{SO}_4} \right. \end{aligned}$$

$$n_2 = 145 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$$

$$\begin{aligned} \text{Na衡算: } (0.200n_1)(23/40) &= (145)(46/142) \longrightarrow n_1 \\ &= 408\text{gNaOH}(aq) \end{aligned}$$

$$\text{总质量衡算: } 1000 + 408 = 145 + n_3 \longrightarrow n_3 = 1263\text{gH}_2\text{O}(l)$$

$$\text{产物溶液的质量: } m = n_2 + n_3 = 1408\text{g}$$

$$\begin{aligned} \text{反应生成的水} &= \frac{145\text{gNa}_2\text{SO}_4 \text{ 生成 } 1\text{mol}}{142\text{g}} \left| \frac{2\text{molH}_2\text{O}}{1\text{molNa}_2\text{SO}_4} \right. \\ &= 2.04\text{molH}_2\text{O} \end{aligned}$$

计算溶剂/溶质摩尔比(确定溶解热时需要)

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{SO}_4(aq): & (900\text{gH}_2\text{O})/(18.0\text{g/mol}) = 50.0\text{molH}_2\text{O} \\ & (100\text{gH}_2\text{SO}_4)/(98.1\text{g/mol}) = 1.02\text{molH}_2\text{SO}_4 \\ & n = 50.0/1.02 = 49.0\text{molH}_2\text{O/molH}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

NaOH(aq):

$$\begin{aligned} & (0.8 \times 408\text{gH}_2\text{O})/(18\text{g/mol}) = 18.13\text{molH}_2\text{O} \\ & (0.2 \times 408\text{gNaOH})/(40\text{g/mol}) = 2.04\text{mol NaOH} \\ & n = 18.13/2.04 = 8.90\text{mol H}_2\text{O/molNaOH} \end{aligned}$$

Na₂SO₄(aq):

$$\begin{aligned} & (1263\text{gH}_2\text{O})/(18.0\text{g/mol}) = 70.2\text{mol H}_2\text{O} \\ & (145\text{gNa}_2\text{SO}_4)/(142\text{g/mol}) = 1.02 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

$$n = 70.2/1.02 = 69.0 \text{ mol H}_2\text{O/mol Na}_2\text{SO}_4$$

计算 ΔH , 已完成的焓表如下所示:

参考态: 25°C , $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{S}(\text{s})$ 、 $\text{Na}(\text{s})$ 25°C 溶剂(H_2O)

物 质	$n_{\text{进}}$	$\hat{H}_{\text{进}}$	$n_{\text{出}}$	$\hat{H}_{\text{出}}$	
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	1.02	-800	—	—	$n: \text{mol}(\text{溶质})$
$\text{NaOH}(\text{aq})$	2.04	-463	—	—	$\hat{H}: \text{kJ/mol}$ (溶质)
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	—	—	1.02	1326	
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	—	—	2.04	2855	

注意, 如果水既非反应物又非产物而只简单地是中性溶剂, 就没有必要将它列入表内。

$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}, n=49, 40^\circ\text{C})$: 生成热和溶解热分别列于附录B-3和表9-5-1。10% H_2SO_4 的热容在《化学工程师手册》的第3-125页上查得为 $0.92 \text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C} = 3.85 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$ 。1 mol H_2SO_4 溶于49 mol 水所相当的溶液质量为

$$(1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4)(98.1 \text{ g/mol}) = 98.1 \text{ g}$$

$$(49.0 \text{ mol H}_2\text{O})(18 \text{ g/mol}) = 822 \text{ g}$$

$$m = 920 \text{ g 溶液/mol H}_2\text{SO}_4$$

$$\hat{H} = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})} + \Delta \hat{H}_f^\circ(n=49) + m \int_{25}^{40} C_p dT$$

$$= (-311.3 - 41.5) \text{ kJ/mol} + \frac{920 \text{ g} [3.85 \text{ J} (40 - 25)^\circ\text{C}]}{\text{mol} [\text{g}\cdot^\circ\text{C}] \times 1000 \text{ J/kJ}}$$

$$= -800 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{NaOH}(\text{aq}, n=8.9, 25^\circ\text{C}): \hat{H} = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{NaOH}(\text{s})} + \Delta \hat{H}_s^\circ$$

($n=8.9$)

$$\hat{H}_f^\circ \text{查附录B-3,} \quad \hat{H}_f^\circ \text{查表9-5-1}$$

$$\hat{H} = (-426.6 - 41.5) \text{ kJ/mol} = -468 \text{ kJ/mol}$$

$\text{H}_2\text{O}(l, 35^\circ\text{C})$

$$\hat{H} = (\hat{H}_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(l)} + \int_{25}^{35} C_p dT$$

$$\hat{H}_f^\circ \text{查附录B-3} \quad C_p \text{查表B-2,}$$

$$\hat{H} = -285.8 \text{ kJ/mol} + \frac{75.3 \text{ J}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}} \left| \frac{(35 - 25) ^\circ\text{C}}{1000 \text{ kJ/J}} \right|$$

$$= -258.0 \text{ kJ/mol}$$

$\text{Na}_2\text{SO}_4(aq, n=69, 35^\circ\text{C})$: 在《化学工程师手册》的第3-143页上查得 $\text{Na}_2\text{SO}_4(aq, n=1100)$ 的标准生成热为 $-220.82 \text{ kcal/mol} = -1384 \text{ kJ/mol}$ 。在没有溶解热数据时,我们就把这个值用于($n=69$ 摩尔水每摩尔溶质)这样的溶液。还认为溶液的热容就是纯水的热容,即 $4.184 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ 。每摩尔溶质的溶液质量为

$$(1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4)(142 \text{ g/mol}) = 142 \text{ g}$$

$$(69 \text{ mol H}_2\text{O})(18.0 \text{ g/mol}) = 1242 \text{ g}$$

$$m = 1384 \text{ g 溶液/mol Na}_2\text{SO}_4$$

(m 在数值上等于生成热是一种巧合。)

$$\hat{H} = (\hat{H}_f^\circ)_{\text{Na}_2\text{SO}_4(aq)} + m \int_{25}^{35} C_p dT$$

$$= -1384 \text{ kJ/mol} + \frac{1384 \text{ g 溶液}}{\text{mol Na}_2\text{SO}_4} \left| \frac{4.184 \text{ J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \right| \frac{(35 - 25) ^\circ\text{C}}{1000 \text{ J/kJ}}$$

$$= -1326 \text{ kJ/mol}$$

$$Q = \Delta H = \sum_{\text{出}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{进}} n_i \hat{H}_i = -163 \text{ kJ}$$

你可以注意到在最后一个例子中,溶剂的生成热没有包

含在溶液焓的计算中。原因是因为在任何反应过程中，不起反应的溶剂在进料和产物中的量相等。因此在计算 $\Delta \hat{H}_r = (\hat{H})_{\text{产物}} - (\hat{H})_{\text{反应物}}$ 时溶剂的生成热就可以消去，没有必要再包含到计算中去了。但是必须把过程中产生或消耗的溶剂的生成热包括进去。

当强酸或强碱溶于水时，就离解成离子；例如在NaOH稀溶液中，形成 Na^+ 和 OH^- ，离子的生成热可由这种物质的溶解热来确定，并可用来计算高度离解物质的稀溶液的生成热。有关这个问题的详细讨论和离子的生成热的表可见Hougen、Watson和Ragatz的著作。

思考题

A(s)的生成热为 $(\Delta \hat{H}_f^\circ) = -100 \text{ kJ/mol}$ ，A在溶剂B中的溶解热为 $\Delta \hat{H}_s(n = 50 \text{ mol B/mol A}) = -10 \text{ kJ/mol}$ ， $\Delta \hat{H}_s(n = \infty) = -15 \text{ kJ/mol}$ 。

1. (a) 相对于B和A的元素，A(溶液， $n = 50$)的标准生成热是多少？

(b) 相对于同样的参考态，A(溶液， $n = \infty$)的 $\Delta \hat{H}_f^\circ$ 等于多少？

2. (a) 求25℃ A溶于B的溶液的焓(kJ/mol A)，已知 $n = 50$ ，且以25℃ A的元素为参考态。

(b) 250 mol B中含5 mol A，这种溶液的焓(kJ)多大？

10-6 燃料和燃烧

利用燃烧反应产生的热量发生水蒸气，推动涡轮和发电，

是目前利用化学反应作工业应用的唯一最重要的例子。

美国的大多数发电厂采用石油产品和天然气为燃料。不幸的是在美国这种物质的来源正急剧减少，按目前美国国内的消耗量，不能维持供应到本世纪末。相反，根据有的估计，美国的煤炭储量足够供应国内能量需求500年之多。

有关燃料、燃烧反应、燃料反应器的研究，一直是化学工程师的重要课题。以除了燃料以外的有用能源为基础的新发电技术的发展，变得极其重要，这使燃料的使用价值日益难以预料。

在本节中我们要复习发电厂最常用燃料的性质，阐明燃烧反应器能量衡算的方法，并定性地讨论有关燃烧反应的各项技术。

10-6a 燃料及其性质

发电厂燃烧炉中燃烧的燃料可以是固体、液体或气体。最常用的燃料如下所列：

固体燃料。主要有煤(碳、水、不可燃灰分、烃、硫的混合物)；焦炭(主要是碳，即煤或石油加热后除去挥发物和烃分解后所得的固体残留物)，少量的木材和固体废物(垃圾)。

液体燃料。主要是原油(石油)蒸馏所得的烃类，也有煤焦油或页岩油。从美国西部储存的大量页岩中提取页岩油，已作出很大的努力。目前，萃取法是有可能的，问题是如何使方法更经济。

气体燃料。主要是天然气(含80~95% 甲烷，其余为乙烷，以及少量的其它气体)；也有从石油和煤加工得到的轻质烃、乙炔和氢(后面这两种气体，制造时很昂贵。)

供讨论的问题

煤主要含碳和可燃的烃类，但也含相当多数量的不可燃灰分，和多达5%（质量）的硫。

1. 煤燃烧时硫变成了什么？灰分是什么？（说明灰分的两个可能性。）

2. 根据前面问题的回答，说明为什么煤与天然气相比，并不是一种很理想的燃料？

3. 为什么发电厂要把煤作为它的主要燃料，而不顾煤与液体、气体燃料相比存在着缺点？

可燃物的热值（或卡值）是标准燃烧热的负值，常用每单位质量的物料表示。高热值（或总热值或毛热值）是燃烧产物为 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 时的 $-\Delta\hat{H}_c^\circ$ ，低热值（或净热值）是以燃烧产物为 $\text{H}_2\text{O}(v)$ 为基准的 $-\Delta\hat{H}_c^\circ$ ，由于 $\Delta\hat{H}_c^\circ$ 总是负值，所以热值为正。

从高热值计算低热值或相反的计算，必先算出单位质量的燃料燃烧时所产生水的摩尔数，设此量为 n ，则

$$HHV = LHV + n\Delta\hat{H}_f(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) \quad (10-6-2)$$

（ HHV 表示高热值， LHV 表示低热值，试根据 LHV 和 HHV 的定义，以及盖斯定律证明此关系式。）水在 25°C 时的汽化热为

$$\Delta\hat{H}_f(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) = 44.013\text{kJ/mol} \quad (10-6-3a)$$

$$= 18394\text{Btu/lb-mol} \quad (10-6-3b)$$

如燃料为可燃物的混合物，它的热值为

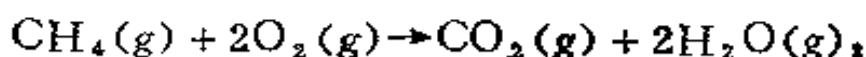
$$HV = \sum x_i(HV)_i \quad (10-6-4)$$

式中 $(HV)_i$ 为第 i 个可燃物的热值。如热值的单位用（能量）/

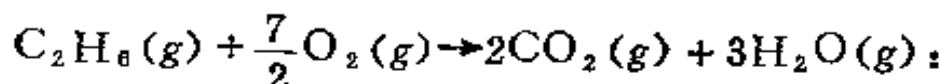
(质量)表示,则 x_i 为燃料各组分的质量分率;如热值的因次是(能量)/(摩尔),则 x_i 为摩尔分率。

例10-6-1 热值的计算

天然气含85%甲烷和15%乙烷(体积)。根据下面所给的甲烷、乙烷标准燃烧热,计算这种燃料的高热值(kJ/g):



$$\Delta \hat{H}_c^\circ = -802 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta \hat{H}_c^\circ = -1428 \text{ kJ/mol}$$

解 由于要求的是单位质量燃料的热值,应先算出以质量为基准的组成。

$$1 \text{ mol 燃料} \rightarrow 0.85 \text{ mol CH}_4 \rightarrow 13.6 \text{ g CH}_4$$

$$0.15 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \rightarrow 4.5 \text{ g C}_2\text{H}_6$$

$$\hline 18.1 \text{ g 总量}$$

则 $x_{\text{CH}_4} = 13.6/18.1 = 0.751 \text{ g CH}_4/\text{g 燃料}$

$$x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1 - x_{\text{CH}_4} = 0.249 \text{ g C}_2\text{H}_6/\text{g 燃料}$$

下面根据燃烧热(等于负的低热值)计算组分的高热值:

$$(\text{HHV})_{\text{CH}_4} = (\text{LHV})_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} (\Delta \hat{H}_v)_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$= \left[802 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CH}_4} + \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{\text{mol CH}_4} (44.013 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right]$$

$$\frac{1 \text{ mol}}{16 \text{ g CH}_4} = 55.6 \text{ kJ/g}$$

$$(\text{HHV})_{\text{C}_2\text{H}_6} = \left[1428 \frac{\text{kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} + 3 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \right.$$

$$\left. (44.013 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right] \frac{1 \text{ mol}}{30 \text{ g C}_2\text{H}_6}$$

$$= 52.0 \text{ kJ/g}$$

用式(10-6-4)计算混合物的高热值:

$$\begin{aligned} HHV &= x_{CH_4}(HHV)_{CH_4} + x_{C_2H_6}(HHV)_{C_2H_6} \\ &= (0.751)(55.6) + (0.249)(52.0) = 54.7 \text{ kJ/g} \end{aligned}$$

常见的固体、液体、气体燃料的高热值见《化学工程师手册》第9部分的表,有代表性的数据列于表10-6-1中。

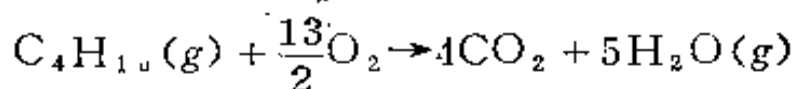
表10-6-1 常见燃料的典型数值

燃 料	高 热 值	
	kJ/g	Btu/lb _m
木 材	17	7500
软 煤	23	10000
硬 煤	35	15000
燃料油	44	19000
天然气	54	23000
氢	143	61000

从每单位质量的热值看,氢显然是最佳的燃料。但是它在自然界并没有明显的数量,且生产费用高昂,因此比表10-6-1中的其它燃料的经济性差。

思考题

1. 下面反应的标准燃烧热为 -2658 kJ/mol



问每摩尔正丁烷的低热值多大? 高热值多大?

2. 某混合气体含40% H_2 ($HHV = 143 \text{ kJ/g}$) 和60% CH_4 ($HHV = 55 \text{ kJ/g}$) (均为质量百分数), 计算此混合气的热值 (kJ/g)。

3. 1977年烟煤的价格约为每吨22美元,问天然气的价格必须达到多少(美元/吨),才能按美元/英热单位(即\$/Btu)计,与煤有同样的经济性?(用表10-6-1的数据。)

10-6b 绝热火焰温度

燃料燃烧时,释放出相当多的能量。部分能量通过反应器器壁传走,其余的用于升高反应产物的温度;传走的热量是少量的,大量的用于提高产物温度。当反应器绝热时,达到的温度最高,这个温度叫作绝热火焰温度(或理论火焰温度。)

绝热火焰温度的计算按10-5b节所述方法进行。即首先由物料衡算算出未知流股的量或流率,选基准条件,算进口组分的焓,用产物温度 T 定产物组分的焓。最后,算过程的 ΔH 并代入能量衡算式(对绝热反应器, $\Delta H = 0$),解 T 。

如果在绝热反应器中燃烧 n_f 摩尔燃料,能量衡算式(10-5-2)变成:

$$\Delta H = n_f \Delta \hat{H}_c^\circ + \sum_{\text{出口}} n_i \hat{H}_i(T_{ad}) - \sum_{\text{入口}} n_i \hat{H}_i(T_{\text{进料}}) = 0$$

$$\sum_{\text{出口}} n_i \hat{H}_i(T_{ad}) = -n_f \Delta \hat{H}_c^\circ + \sum_{\text{入口}} n_i \hat{H}_i(T_{\text{进料}}) \quad (10-6-4)$$

式中, $\Delta \hat{H}_c^\circ$ = 燃料在25℃时的燃烧值

n_i = 进料或产物中第 i 个组分的摩尔数

\hat{H}_i = 第 i 组分相对于该组分在25℃和 $\Delta \hat{H}_c^\circ$ 规定的聚集态的比焓

T_{ad} = 产物温度,按定义即为绝热火焰温度

式(10-6-4)等号左侧为 T_{ad} 的代数表达式,它的形式决定

于 \hat{H} 如何计算。有两种方法进行计算:

1. 用表列25℃至 T_{ad} 热容积分式。

如热容为常数,得到一个直线方程(见例10-5-3);如 C_p 的形式为 $a + bT$,方程是 T 的两次式,可用二次式的方法解。但当热容公式是二阶或更高阶,能量衡算式至少是 T 的三次方,必须用试差法,如牛顿法则(附录A-2)求解。

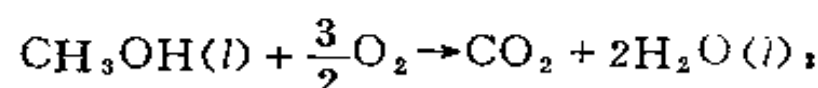
2. 用表9-3-1的平均热容,由试差法求 T_{ad} 的值以满足式(10-6-4)。

下例说明第一种方法的应用。

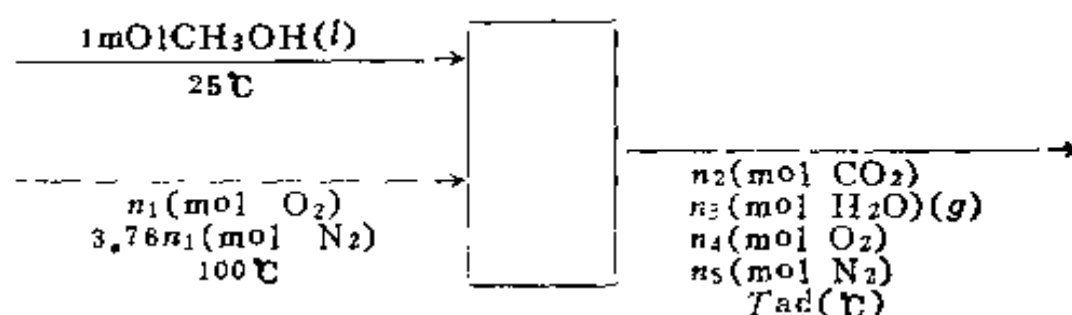
例10-6-2 绝热火焰温度的计算

液体甲醇用10%过量空气燃烧。工程师设计炉子时必须计算炉壁经受的最高温度,以便选择合适的建炉材料。试完成此计算。设甲醇于25℃加入,空气100℃送入。

解 基准: 1 mol CH_3OH , 设完全燃烧。查附录B-3



$$\Delta \hat{H}_c(25^\circ\text{C}) = -726.6 \text{ kJ/mol}$$



计算组分的量

$$(\text{O}_2)_{\text{理论}} = 1.5 \text{ mol}$$

$$n_1 = (2)(1.5 \text{ mol}) = 3 \text{ mol O}_2 \text{ 加入}$$

$$(3.76)(3) = 11.28 \text{ mol N}_2 \text{ 加入}$$

由物料衡算得

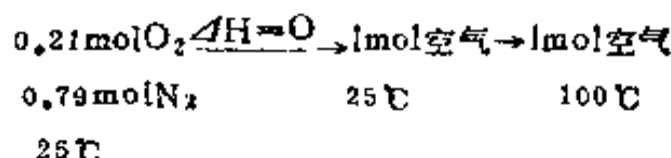
$$\begin{aligned}n_2 &= 1 \text{ mol CO}_2, & n_3 &= 2 \text{ mol H}_2\text{O} \\n_4 &= 1.5 \text{ mol O}_2, & n_5 &= 11.28 \text{ mol N}_2\end{aligned}$$

计算进料组分的焓

基准: 25°C , $\text{CH}_3\text{OH}(l)$, O_2 , N_2

$\text{CH}_3\text{OH}(l, 25^\circ\text{C})$; $\hat{H} = 0$

空气(100°C):



$$\hat{H} = \bar{C}_p(100^\circ\text{C})(100^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C})$$

由表9-3-1查(\bar{C}_p)空气

$$\hat{H} = 2191 \text{ J/mol} = 2.191 \text{ kJ/mol}$$

计算式(10-6-4)的等号右侧

$$\begin{aligned}& -n_i \Delta \hat{H}_c^\circ + \sum_{\text{进口}} n_i \hat{H}_i \\& = - (1 \text{ mol CH}_3\text{OH}) \left(-726.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + (1 \text{ mol} \\& \text{CH}_3\text{OH}) \left(0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + (14.28 \text{ mol 空气}) \\& \left(2.191 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = 757.9 \text{ kJ}\end{aligned}$$

计算产物流股的焓

基准: 25°C , $\text{CO}_2(g)$, $\text{O}_2(g)$, $\text{N}_2(g)$, $\text{H}_2\text{O}(l)$ 。(这里用液体水是因为这个状态的 $\Delta \hat{H}_c^\circ$ 已知。)

由附录B-2查得用 $T(^{\circ}\text{C})$ 表示的产物气体的热容($\text{J/mol}\cdot^{\circ}\text{C}$)为:

$$\begin{aligned}(C_p)_{\text{CO}_2} &= 36.11 + 4.233 \times 10^{-2}T - 2.887 \times 10^{-5}T^2 + 7.464 \\&\times 10^{-9}T^3\end{aligned}$$

$$(C_p)_{\text{H}_2\text{O}(g)} = 33.46 + 0.688 \times 10^{-2}T + 0.7604 \times 10^{-5}T^2 \\ - 3.593 \times 10^{-9}T^3$$

$$(C_p)_{\text{O}_2} = 29.10 + 1.158 \times 10^{-2}T - 0.6076 \times 10^{-5}T^2 + 1.311 \\ \times 10^{-9}T^3$$

$$(C_p)_{\text{N}_2} = 29.00 + 0.2199 \times 10^{-2}T + 0.5723 \times 10^{-5}T^2 - 2.871 \\ \times 10^{-9}T^3$$

计算 \hat{H}_i 时, 可以将每个式子从基准温度 25°C 积分到未知的 T_a , 然后代入 $\sum n_i \hat{H}_i$; 但也可在积分之前将这些式子加和起来, 以节省计算时间。用先前算得的 n_i 、表列热容计算(\hat{H}) $_{\text{H}_2\text{O}(g)}$, 必须首先使液体在 25°C 气化(用式10-6-3a计算 $\Delta\hat{H}_v$), 可得

$$\sum n_i C_{p,i} = 459.2 + 9.247 \times 10^{-2}T + 4.482 \times 10^{-6}T^2 \\ - 30.80 \times 10^{-9}T^3 \\ \sum n_i \hat{H}_i = n_3 (\Delta\hat{H}_v)_{\text{H}_2\text{O}} + \int_{25}^{T_a} (\sum n_i C_{p,i}) dT \\ \text{出口} \\ = 88.026 + 473.8T_{a,i} + 4.913 \times 10^{-2}T_{a,i}^2 + 1.393 \\ \times 10^{-5}T_{a,i}^3 - 7.535 \times 10^{-9}T_{a,i}^4 - 11.876$$

将上式除以1000J/kJ

$$\sum n_i \hat{H}_i (\text{kJ}) = 0.4738T_{a,i} + 4.913 \times 10^{-6}T_{a,i}^2 + 1.393 \\ \text{出口} \\ \times 10^{-8}T_{a,i}^3 - 7.535 \times 10^{-12}T_{a,i}^4 - 11.79$$

能量衡算, 由式(10-6-4)

$$\sum n_i \hat{H}_i = -n_f \Delta\hat{H}_c^\circ + \sum n_i \hat{H}_i = 757.9 \text{kJ} \\ \text{出口} \quad \quad \quad \text{入口} \\ 7.535 \times 10^{-12}T_{a,i}^4 - 1.393 \times 10^{-8}T_{a,i}^3 - 4.913 \times 10^{-6} \\ T_{a,i}^2 - 0.4738T_{a,i} + 769.7 = 0$$

这个四次式可用牛顿法则(附录A-2)或别的试差法求解。好的初设值可以这样得到: 将式子中的四次项、三次项、二次

项都略去,解直线方程(即 $-0.4738T_{ad} + 769.700$)估算出 $T_{ad} \approx 1623^\circ\text{C}$ 。最后得到四次式的真解为

$$T_{ad} = 1402^\circ\text{C}$$

这就是说,只要进料的组成和温度保持不变,炉壁肯定不会遭受比 1402°C 更高的温度。

当燃料与空气大致按计量比加入时,绝热火焰温度最高。用纯氧而不用空气加入反应器时,绝热火焰温度要高得多。

思考题

1. 什么是燃料的绝热火焰温度?
2. 由已知的入炉燃料 + 空气进料算得的绝热火焰温度为 T_{ad} , 用两点理由说明为什么实际炉温可能小于 T_{ad} 。

10-6c 可燃性和着火

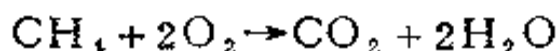
在本节和后面一节中,我们要定性地讨论燃料与氧间进行快速化学反应时所发生的情形。我们要依次回答以下各个问题:

1. 什么是火焰? 为什么有的火焰是蓝的而有的是黄的?
2. 假如在含10% CH_4 (体积)的甲烷、空气混合物中点燃一根火柴,混合物就会爆燃,但如果混合物含20% CH_4 , 不会发生什么事,为什么?
3. 什么是爆炸? 当某种物质爆炸时你听到的很大的噪声是什么?
4. 氢氧爆炸反应生成水,但如果你将这两种气体放在烧瓶中,就不会发生什么情况,为什么不呢?

到现在为止,本书只讨论化学反应器的初始状态和终了

状态，不讨论从一种状态到另一种状态要经历多长时间。当学习了化学反应动力学，就会知道反应速率与反应温度有密切的关系；根据经验，只要温度升高 10°C ，就足以使反应速率约增加一倍。

设有含 $10\text{ mol}\%\text{CH}_4$ 的甲烷、空气混合物，用集中热源（如电热盘管）在常压下从室温开始加热。虽然甲烷与氧起反应

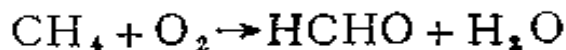


但在室温下反应速率低得无法测定。反应器中看起来不发生的事情。

随着温度上升，氧化反应的速率也增大，出现可测定的 CO_2 和 H_2O 量。但是，如果关掉热源，温度重又下降，也就是说单由反应生成热量的速率，不足以补偿反应区损失热量的速率。

但如果在反应器内有一个点的温度达到约 640°C 或更高，反应生成热量的速率超过反应区损失热量的速率，靠近这个区域的气体就被加热到 640°C 以上，引起快速反应区的伸展。气体的温度在零点几秒内迅速升高几百度甚至一千度；即使关掉热源，这种快速反应产生热量的速率，也足以将体系维持在高温，直至反应物耗尽为止。

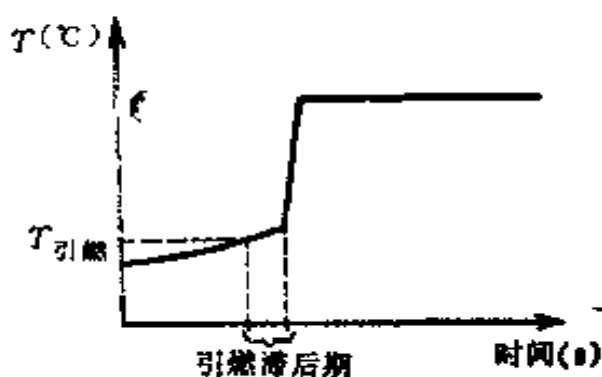
燃烧是一种快速高温的氧化反应。一旦反应速率显著地加速，上面所谈到的反应器内就会发生燃烧。甲烷与氧之间缓慢进行的氧化反应，生成 CO_2 和 H_2O ，这些物质间发生的其它一些反应如生成甲醛的反应：



就不是燃烧反应。

当反应混合物超过某个温度，氧化反应速率急剧加大，这

种现象称为着火，这时的温度称为着火温度。混合物达到着火温度的瞬间和发生着火瞬间之间的这段时间，为着火滞后期。着火温度和着火滞后期，表示在下面这张燃料混合物被加热时的温度示意图上。



对于一定的燃料，着火温度的高低与许多因素有关，其中有燃料与空气之比，反应器内的总压，甚至反应器的几何形状。对于一种确定的燃料，着火温度的低限叫做自发着火温度。几种典型的燃料以化学

计量比与空气形成的混合物，在1atm时的自发着火温度为： H_2 571℃， CH_4 633℃， C_2H_6 473℃。

着火滞后期一般要延续0.1~10秒，在自发着火温度以上，随着温度上升，滞后期减短。在《化学工程师手册》第9-17页的图9-7和9-8上，表示了几种气体烃的着火滞后期随温度、压力、燃料空气比而变的情形。

我们在10-6b节知道，燃烧反应中可达到的最高温度，即绝热火焰温度，决定于燃料-空气比。我们已经说明但没有证明，它的上限温度，是当燃料与氧之比接近计量比时所达到的最高温度。如果混合物是富混合物（燃料过量）或贫混合物（ O_2 过量），绝热火焰温度就降低。

表示燃料在反应混合物中的摩尔百分数的，有两种值，即低的或贫的可燃性极限和高的或富的可燃性极限，此时的绝热火焰温度等于混合物的着火温度。燃料-空气混合物的组成处于这两种极限以外，即使遇着火花或火焰，也不可能着火或爆炸。两种可燃极限之间的组成范围称为混合物的爆炸范

围。

例如，甲烷在甲烷-空气混合物中的化学计量百分数为9.5%。(证明之)验实证明，1atm下CH₄-空气的低可燃性极限约为5%CH₄，高可燃性极限约为15%CH₄。因此CH₄-空气混合物在5%CH₄和15%CH₄之间时就应看成有着火和爆炸的危险，而含3%CH₄可以认为是安全的，含18%CH₄的混合物只要不与额外的氧接触也可以认为是安全的。

一些烃-空气混合物的可燃极限列于《化学工程师手册》第9-19页的表9-20上。所给的值用于初温约为25℃和压力为1atm的场合。

例10-5-3 着火温度和可燃极限

丙烷气体与空气混合后加入燃烧反应器。用气焊枪引发燃烧。计算丙烷在反应器进料中的最低百分数和最高百分数，以及焊枪火焰所需的最低温度。

解 由《化学工程师手册》的表9-20可知，C₃H₈在空气中的计量混合物含4.02% (体积) C₃H₈，低(贫)和高(富)可燃极限分别为计量比的51%和283%，因此

C₃H₈燃烧的最小摩尔百分数：

$$0.51 \times 4.02\% = 2.05\% \text{C}_3\text{H}_8$$

C₃H₈燃烧的最大摩尔百分数：

$$2.83 \times 4.02\% = 11.4\% \text{C}_3\text{H}_8$$

火炬火焰温度必定至少有丙烷-空气混合物的自发着火温度那样高，此温度在表9-20中为940°F。

如果有一种液体(或挥发性固体)与空气接触，释放出来的蒸气可与邻近的空气形成可燃混合物，在液体附近有火星或点燃火柴，就会使混合物着火或爆炸。

液体的闪点就是当液体释放出足够的蒸气与液体表面上

的空气形成着火混合物时的温度，例如汽油的闪点约为 -42°C ，乙醇为 13°C ，因此这些液体在室温时就有火灾的危险，但燃料油的闪点为 38°C 至 55°C ，火灾危险性小得多。

思考题

1. 简要说明下列各项的含义：(a)着火，(b)着火温度，(c)着火滞后期，(d)燃料-空气混合物的可燃极限，(e)液体的闪点。

2. 1atm甲烷-空气混合物的可燃极限为5% CH_4 和14% CH_4 ，自发着火温度为 633°C 。

(a)如果有一个火星落入含10% CH_4 的甲烷-空气混合物中，将会产生什么情况？如果是含20% CH_4 的混合物呢？

(b)如果含20% CH_4 的甲烷-空气混合物加热到 700°C ，会不会进行燃烧反应？如果切断热源，会产生什么情况？

(c)纯甲烷是明显地不在甲烷-空气混合物的爆炸范围之内，不过假定将纯甲烷从钢瓶中放出然后吹入一个房间里，并靠近它点一根火柴，产生火焰，火柴移开后火焰仍将继续存在，为什么这是可能的？

10-6d 火焰和爆震

设有可燃的气体-空气混合物，装在一端开口的管中，将火柴或另一种火源置于管子的一端。这一端的气体混合物被加热，最后就着火。燃烧反应放出的大量热量将反应中生成的各种化学物质的能阶提得很高。当这些物质回到低能态时，所失去的部分能量就以光的形式释放出来。因此在燃烧的同时总伴有可看得见的火焰。

开始时火焰还位于点火的管端。但是燃烧热使附近的未燃气体很快升到它的着火点，使得火焰“迁移”到管子的另一端。下图表示管中一些部位的情况：



火焰前沿朝着未燃气体方向移动的速度称为火焰速度，典型值为 $0.3 \sim 1 \text{ m/s}$ 。火焰速度的确切值决定于很多因素，其中有燃料的种类，燃料与空气比，未燃气的初始温度和压力，燃烧室的几何形状。《化学工程师手册》第9-19页的表9-20中列有多种可燃物在空气中的最高火焰速度。

现设管子中可燃混合物不是静止的，而是连续加入到底部（例如本生灯——一种煤气灯），在顶部点火。如果气体离开管子的速度等于火焰向下迁移到稳定气体的速度，则在顶部出现稳定火焰。由于管子的障碍，火焰只在端部燃烧而不会穿入管内。



假如气体流率增大，由于大量气体被燃烧，则火焰的尺寸和产生的热量均增加。但是当流率达到某个极值，火焰迁移回来的速度赶不上燃烧区离开煤气灯的速度，这时燃烧区的气体被大量空气稀释，直至燃烧区越出可燃极限，火焰被完全吹灭。

相反，如果气体流过灯管的流率降低，管内气体速度可能变得比管内火焰传播速度更低，结果造成回闪，即火焰通过管子向着燃料源移回。回闪是很危险的，任何包括可燃气体在内的

流通体系一定要设计得能保证气体流速高于火焰传播速度。

当混合良好的燃料-空气混合物燃烧时,燃料与氧迅速反应形成许多不稳定的中间物质(例如氧和氢原子,以及OH和 HO_2 基团);它们又经复杂的链反应历程生成 CO_2 和 H_2O 。有部分中间物质转变时放出辐射线,其波长落在可见光谱的蓝色区,因此火焰呈现蓝色。

另一种情况是,当燃料与空气没有很好混合(例如从贮罐来的纯气态烃与空气混合燃烧),燃烧进行得很慢,一部分烃燃料在氧化之前分解生成元素碳和氢。反应热足以将温度升到使碳粒子灼烧至白热,火焰就呈黄色。

如果气体在受约束的或部分受约束的空间内着火,燃烧区内大的温升造成区内压力的猛增。当燃烧足够快,反应热足够大时,这种压力增强就形成一种有明显界限的高压前沿或冲击波,这种冲击波在气体中的运动速度大大超过火焰在气体中的传播速度。冲击波通过气体时猛烈地压缩气体并使之着火,出现瞬间燃烧的现象,这就是爆震。

即使燃烧反应上升到爆震,消耗完全部有用的燃料,冲击波还可能存在一大段时间,并带有相当大的能量。即使是很小的冲击波,它的能量也足以使位于爆震附近人的鼓膜受到震动,同时发生撞击声和伴随爆炸。大的冲击波足以毁坏一座城市。

思考题

假定你是一位初级中学科学博览会的受邀演讲人,有下面几个问题要你回答,你怎样用14岁孩子能理解的内容来解释这些问题?

1. 什么是火焰?

2. 什么是黄色火焰？什么是蓝色火焰？

3. 爆震是什么？当有某些东西爆炸时你所听到的响声是什么？黄色炸药爆炸时，靠什么推倒建筑物的？推是如何作用的？

4. 氢和氧经爆炸反应生成水，为什么将氢、氧混合在烧瓶中时不会起反应呢？（提示：再学习一下 10-6c 节的开头部分。）

10-7 借助计算机进行物料和能量的物算

在此以前我们所学习的都是化学过程基本单元的计算，即单个过程设备和两、三个设备相连的小型组合，在每个单元操作或单个过程中不超过约 6 种物料。

工业过程通常要复杂得多。每个单元操作中可包含许多物料，许多设备可连接成复杂的序列和平行网络，你已经知道如何从原理上分析这样的系统，解问题的方法也已经学习过了，即先画流程图，系统地列出衡算式，求出未知物料量和能量，这种方法不论体系的范围有多大、流程多复杂，都可适用。问题是描述大体系的联立衡算方程很多，解方程的计算工作量很大，人工解方程是极费时间的，而且解的方程愈多，出错的可能就愈多，校正也就愈困难。

近年来，计算机日益广泛地应用于大过程的模拟，目前几乎每家大化学公司都将这类计算机程序用于日常的设计计算。附录 A-4 中我们列出一些稳态过程的基本模拟程序。这个附录只是这方面工作的初步介绍，详细叙述这类程序的应用细节，已超出本书的范围。

关于化学过程的计算机模拟的其它资料，可参考下列各

本较好的参考书:

1. Motard, R. L., M. Shacham, and E. M. Rosen, "Steady State Chemical Process Simulation", *AIChE Journal*, 21, 417(1975)。这是一篇有关1975年以前过程模拟方向问题的综述。

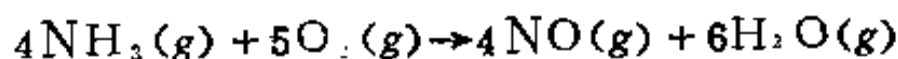
2. Myers, A. L. and W. D. Seider, *Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations*, Prentice - Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1976。这是一本专门讨论用计算机解过程分析方面问题的完备的教科书,在许多计算中附有FORTRAN程序。

3. Rudd, D. F. and C. C. Watson, *Strategy of process Engineering*, Wiley, New York, 1968。这是一本良好的理论入门书,书后有过程模拟程序。

4. Seader, J. D., W. D. Seider, and A. C. Pauls, *Flowtran Simulation-An Introduction*, Monsanto Company, 1974。详细讨论了FLOW-TRAN,这是一种最通用的和广泛采用的模拟程序。

习题

1. 下列反应的标准反应热为 $\Delta \hat{H}^{\circ}, (25^{\circ}\text{C}) = -0.9046$ kJ/mol。



(a) 反应 $\text{NH}_3(\text{g}) + \frac{5}{4}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta \hat{H}^{\circ}$ 是多少?

(b) 反应 $\text{NO}(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \frac{5}{4}\text{O}_2(\text{g})$ 的

$\Delta \hat{H}^0$, 是多少?

(c) 计算25℃、1atm消耗170g $\text{NH}_3(\text{g})$ 相伴的焓变。(见例10-1-1)。

2. 液体正辛烷25℃燃烧生成 CO_2 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准反应热为 $\Delta \hat{H}^0_r = 5512 \text{ kJ/mol}$ 。如果在此反应中, 正辛烷的耗量为3mol/s, 反应物和产物均为25℃, 计算所需加入或输出的热量(千瓦)。(设此过程 $Q = \Delta H$)

3. 用下列焓的数据计算反应

$\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{g}) + \frac{19}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta \hat{H}^0_r$,

数据: $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{l}) + \frac{19}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$:

$\Delta \hat{H}^0_r = -1791 \text{ Btu/lb-mol}$

$\Delta \hat{H}_f(25^\circ\text{C}) = 13.61 \text{ Btu/lb-mol C}_8\text{H}_{14}$

$\Delta \hat{H}_f(25^\circ\text{C}) = 18.94 \text{ Btu/lb-mol H}_2\text{O}$

4. 反应 $\text{CaC}_2(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{l}) + 5\text{H}_2(\text{g})$ 的标准反应热为 -69.4 kJ/mol 。

(a) 计算此反应的 $\Delta \hat{U}_r$ 。(见例10-1-2)

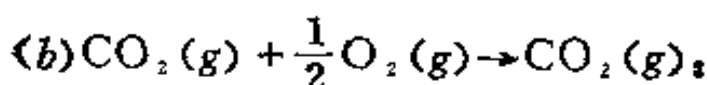
(b) 设将120g CaC_2 和液体水装入25℃刚性容器中, 加热容器至 CaC_2 反应完全, 再将产物冷回到25℃, 冷凝全部的过量水。需从反应器传递的净热量为多少千焦耳?

5. 用盖斯定律计算水煤气变换反应

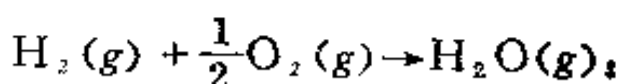
$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的标准反应热。任选下列两组反应中的一组作为计算依据。

(a) $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$:

$\Delta \hat{H}^0_r = +1226 \text{ Btu/lb-mol}$

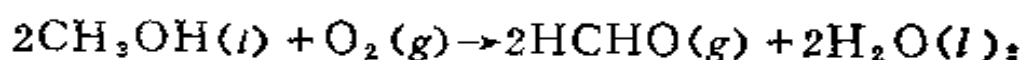


$$\Delta \hat{H}_r^0 = -121740 \text{ Btu/lb-mol}$$



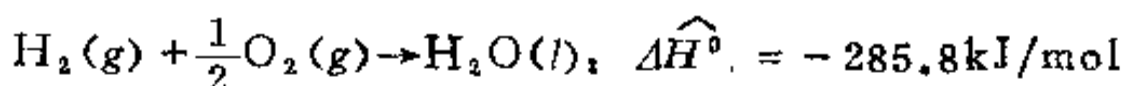
$$\Delta \hat{H}_r^0 = -104040 \text{ Btu/lb-mol}$$

6. 甲醇与氧反应可生成甲醛:



$$\Delta \hat{H}_r^0 = -326.2 \text{ kJ/mol}$$

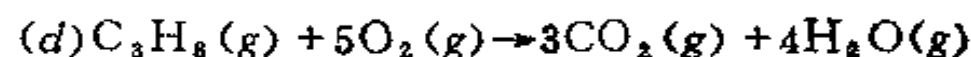
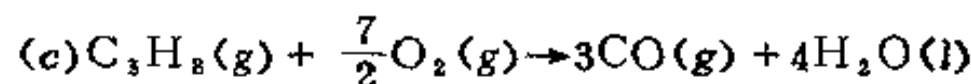
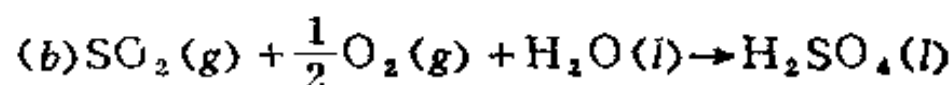
氢的标准燃烧热为



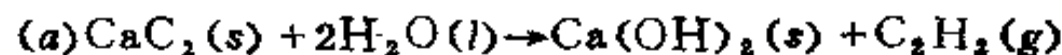
利用这些反应热和盖斯定律, 确定甲醇直接分解生成甲醛的标准反应热。



7. 利用表列的生成热数据, 确定下列反应的标准反应热 (kJ/mol)。(见例10-3-1)

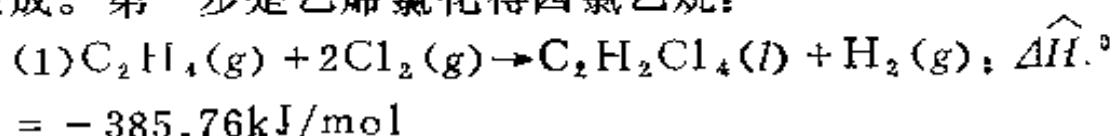


8. 下列三个反应中每个反应均可生成乙炔。计算每个反应的 $\Delta \hat{H}_r(25^\circ\text{C})$ 和 $\Delta \hat{U}_r(25^\circ\text{C})$ 。(见例10-3-1)

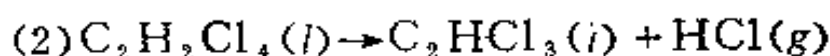




9. 三氯乙烯广泛用作机器零件的去油污溶剂，由两步反应生成。第一步是乙烯氯化得四氯乙烷：



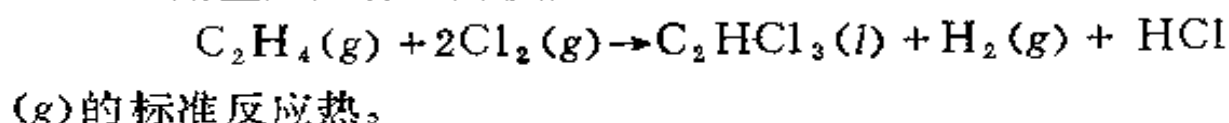
然后四氯乙烷脱氯化氢生成三氯乙烯：



三氯乙烯的标准生成热为 -276.2 kJ/mol 。

(a) 用所给的数据和表列乙烯、氯化氢的标准生成热，计算四氯乙烷的标准生成热和反应(2)在 25°C 时的反应热。

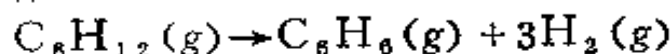
∴ (b) 用盖斯定律计算反应



(c) 如按分题(b)的反应，每小时制造 $300 \text{ mol C}_2\text{HCl}_3(l)$ ，且反应物和产物均为 25°C ，过程应放出或吸收多少热量？(设 $Q = \Delta H$)。

10. 根据表列的生成热数据，计算气态丙烷的标准燃烧热，设 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 为一种反应产物。将此结果与附录B-3中的数据比较。

11. 环己烷脱氢生成苯，是石油馏出物重整的重要反应：



(a) 根据表列的标准燃烧热数据，用式(10-4-1)计算标准反应热。

(b) 写出环己烷、苯、氢燃烧的化学计量式，并用赫斯定律推导分题(a)中所用的计算 $\hat{\Delta H}^\circ$ 的公式。

12. 你用参考书查表列的甲苯生成热数据时, 怀疑有误差, 因此就决定用一台精密的量热计测定此量, 从而可确定你所进行的任何反应的标准反应热。

(a) 为什么用量热计不能直接测定 $(\Delta \hat{H}^0_f)_{C_7H_8(l)}$?

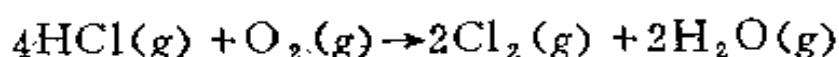
(b) 说明量热器中所进行的反应, 用这些反应的表列反应热计算所需的生成热。将此结果与表列数据对比。

13. 在定容量热器中测定 2,2,3-三甲基戊烷 $[C_8H_{18}(l)]$ 的燃烧热。当反应物 $[C_8H_{18}(l)$ 和 $O_2(g)]$ 和产物 $[CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)]$ 均为 25°C , 燃烧 2g 物料所释放的热量足以使 1kg 的液体水温度升高 21.3°C 。

(a) 写出能量衡算式, 证明热量计中放热等于标准燃烧内能 $\Delta \hat{U}^0_c$, 并计算此量, 用 kJ/mol 表示, 然后计算 $\Delta \hat{H}^0_c$ 。(见例 10-1-2)。

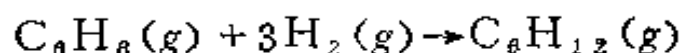
(b) 用分题 (a) 的结果确定 2,3,3-三甲基戊烷的 $\Delta \hat{H}^0_f$ 。将此结果与美国《化学工程师手册》第 3-138 页上的表列数据对比。

14. 目前工业上生产氯的方法是氯化钠电解(见第 38 题), 但早期是用迪肯法 (Deacon Process) 生产的, 即



此反应在 500°C 进行, 由表列的反应物、产物的生成热数据, 计算此温度时的反应热。(见例 10-5-1 和接该例的一段叙述。)

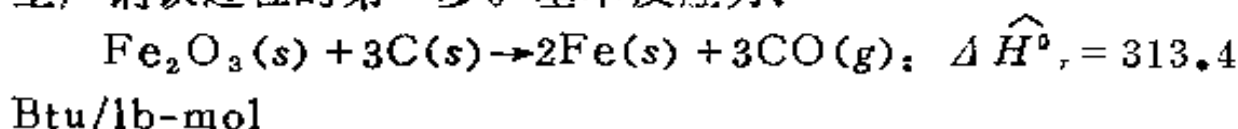
15. 环己烷由苯催化加氢制得:



(a) 在连续反应器中, 如反应物和产物均为 400°C 、1atm, 生成 1 摩尔环己烷应传递多少热量, 即计算 $\Delta \hat{H}_r(400^\circ\text{C})$ 。(见例 10-5-1 和接该例的一段叙述。)

(b) 如产量为 $200 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}/\text{min}$, 400°C , 苯在反应器中的转化率30%, 求供热或移热的速率。[应用分题(a)的结果。]

16. 赤铁矿在高炉中用焦炭(碳)还原制生铁, 是美国多数生产钢铁过程的第一步。基本反应为:



虽然有许多平行的反应在该反应的反应物与产物间和矿石的杂质间进行。估算高炉中每生产1吨生铁所需的热量, 计算时可用下列各数据:

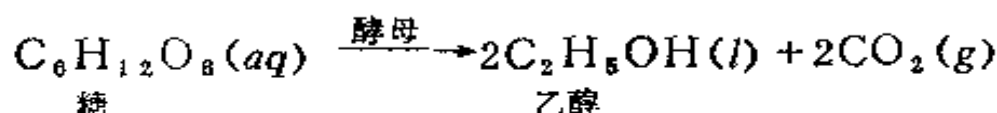
(a) 矿石与碳在 77°F 以化学计量数加入, 反应完全, 生铁在 2800°F 以液态排出, CO 于 570°F 排出。

(b) 计算范围内 $\text{Fe}(\text{s})$ 的热容可取作:

$$C_p(\text{Btu/lb-mol} \cdot ^\circ\text{F}) = 5.90 + 1.50 \times 10^{-3} T(^{\circ}\text{F})$$

生铁在 2794°F 熔化, 熔化热为 6496 Btu/lb-mol , 熔融的生铁热容值为 $8.15 \text{ Btu/lb-mol} \cdot ^\circ\text{F}$ 。

17. 富尔曼叶茨是一位自学成才的化学工程师, 他的专长是发酵过程, 他对下列反应:



$$\Delta \hat{H}_r(77^\circ\text{F}) = -56160 \text{ Btu/lb-mol}$$

研究了三十年以上, 研究是在他家地下室的连续式发酵罐中进行的。糖于室温($\approx 77^\circ\text{F}$)加入反应器, 反应产物于 150°F 放出。乙醇产量平均为 50 lb/h 。

叶茨近来设想降低每月的取暖费, 办法是利用反应器产物的热量生产家庭用热水。他将 50°F 的冷水加入反应器的夹套, 希望生产 145°F 热水。如果忽略反应器的热损失, 问热

水的产量应为多少lb_m/h? 设 $C_p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.65 \text{ Btu/lb}_m \cdot ^\circ\text{F}$, $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 \text{ Btu/lb}_m \cdot ^\circ\text{F}$ 。

18. 二甲基醚热分解反应为:



此反应在实验室2l等温反应器于600℃进行。反应器的初始压力为310mmHg, 约2小时后压力为930mmHg。

(a) 反应是否进行完全?

(b) 用表列的 CH_4 , H_2 , CO 的数据, 和下面所给的二甲基醚的数据, 计算此分解反应的 $\Delta \hat{H}_f(600^\circ\text{C})$ 和 $\Delta \hat{U}_f(600^\circ\text{C})$ 。

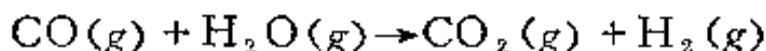
(c) 在2小时反应期内, 反应器与环境间交换的热量是多少?

$(\text{CH}_3)_2\text{Og}$ 的数据: $\Delta \hat{H}_f(25^\circ\text{C}) = -180.16 \text{ kJ/mol}$

$$C_p(\text{J/mol} \cdot \text{K}) = 26.86 + 0.1659T - 4.179 \times 10^{-5}T^2$$

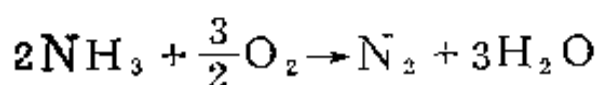
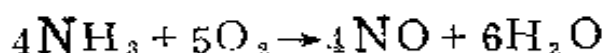
(T 的单位: K)

19. 工业上用一氧化碳与水间的交换反应生产氢:

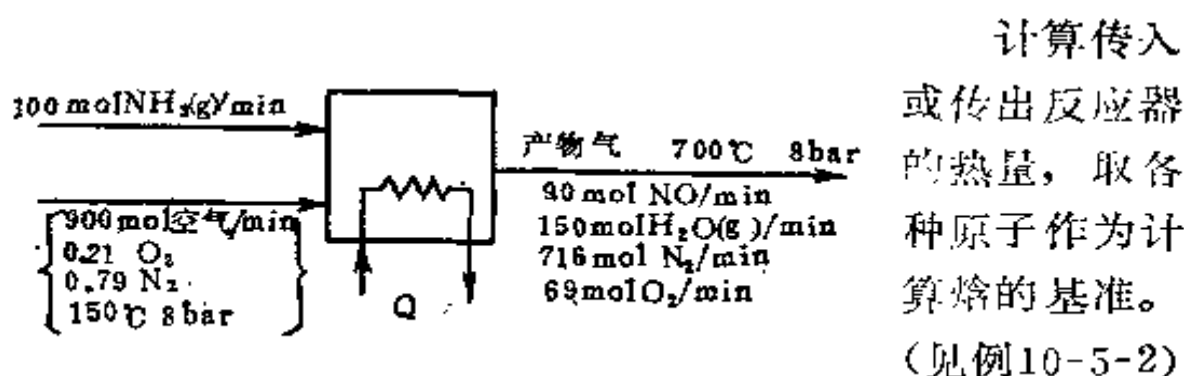


某工厂用此方法设计的生产能力为100kg H_2 /d, 水蒸气和一氧化碳于150℃进入反应器, 反应产物于500℃放出。水蒸气以50%过量加入, 反应进行完全。反应器用水夹套包围, 水于150°F加入夹套。如果保持水的温升小于10℃, 计算所需冷却水的流率。

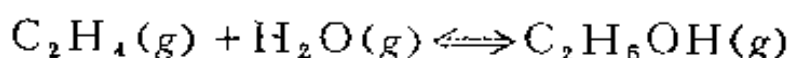
20. HNO_3 制造的第一步是将氨用空气氧化成一氧化氮。两个主要反应为



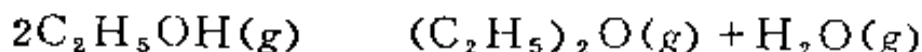
过程的流程图如下。



21. 工业上用乙烯水合制乙醇：



由于有不希望发生的副反应，有一部分产物转变成二乙基醚：



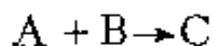
反应器的混合进料中含53.7mol% C_2H_4 ，36.7% H_2O ，其余为惰性物，进反应器时的温度为310℃，产物离反应器时为310℃。乙烯的转化率为5%，乙醇的产率(产生醇mol/消耗乙烯mol)为0.9。计算反应器所需的加热量或冷却量，kJ/mol进料。(见例10-5-2)，设惰性物的热力学性质与氮的相同。

二乙基醚的数据： $\Delta \hat{H}_f^\circ = -272.8 \text{ kJ/mol}$ (液体)

$\Delta \hat{H}_v = 26.05 \text{ kJ/mol}$ 。设与温度无关

$$C_p(\text{J/mol} \cdot ^\circ\text{C}) = 89.45 + 0.4033T(^{\circ}\text{C}) - 2.244 \times 10^{-4}T^2$$

22*. 在连续式反应器中进行下列一对气相反应：



* 计算机题

(a) 设反应器进料中含A、B和惰性物, 它们的摩尔率分别以 x_{AO} , x_{BO} , x_{IO} 表示。 f 为A的转化率(消耗A mol/加入A mol), ϕ 为C的产率(产生C mol/消耗A mol)如以1 mol进料为基准, 试证明出口处各种物质的摩尔数由下列各式求得:

$$n_A = x_{AO}(1 - f_A), \quad n_C = x_{AO} f_A \phi$$

$$n_D = \frac{1}{2} (x_{AO} f_A - n_C), \quad n_B = x_{BO} - x_{CO} f_A + n_D$$

$$n_I = x_{IO}$$

(b) 为完成反应器的物料衡算和能量衡算, 编制一个计算机程序。程序中将下列各变量的值写入:

i) x_{AO} , x_{BO} , x_{IO} 。

ii) f_A 和 ϕ 。

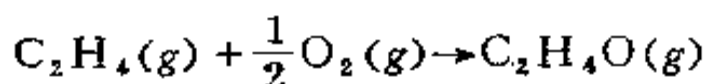
iii) 进料和产物的温度, 即 $T_f(^{\circ}\text{C})$ 和 $T_p(^{\circ}\text{C})$ 。

iv) A(g), B(g), C(l), D(g)的标准生成热和C在25 $^{\circ}\text{C}$ 时的汽化热。单位均为kJ/mol。

v) 气态A, B, C, D和I的热容公式 $C_p = a + bT + cT^2$ 中的系数。式中 C_p 的单位为(kJ/mol $\cdot^{\circ}\text{C}$), T 的单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

程序需计算并打印出象例10-5-2那样的焓表、反应器加热或冷却的热量。用第21题中的数据和反应器条件检验程序, 将进料温度升至25 $^{\circ}\text{C}$ 后再进行计算。

23. 乙烯催化氧化生成氧化乙烯的反应为



不希望的副反应为乙烯燃烧成 CO_2 。反应器进料的组成为2 mol C_2H_4 /mol O_2 。反应器中的转化率为25%, 每消耗1 mol C_2H_4 , 就生成0.70 mol $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 。用多个设备分离产物, C_2H_4 和 O_2 循环回反应器, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{g})$ 作为产品售出, CO_2 和 H_2O

(1) 排掉。反应器进口物料和出口物料均为450℃, 补充气(新鲜进料)和不循环产物的温度为25℃。

(a) 如每天生产1500kg C_2H_4O , 计算所需新鲜进料的流率和组成。

(b) 计算过程的总需热量和反应器单独的需热量。

$C_2H_4O(g)$ 的数据: $\Delta \hat{H}_f^\circ = -51.00 \text{ kJ/mol}$

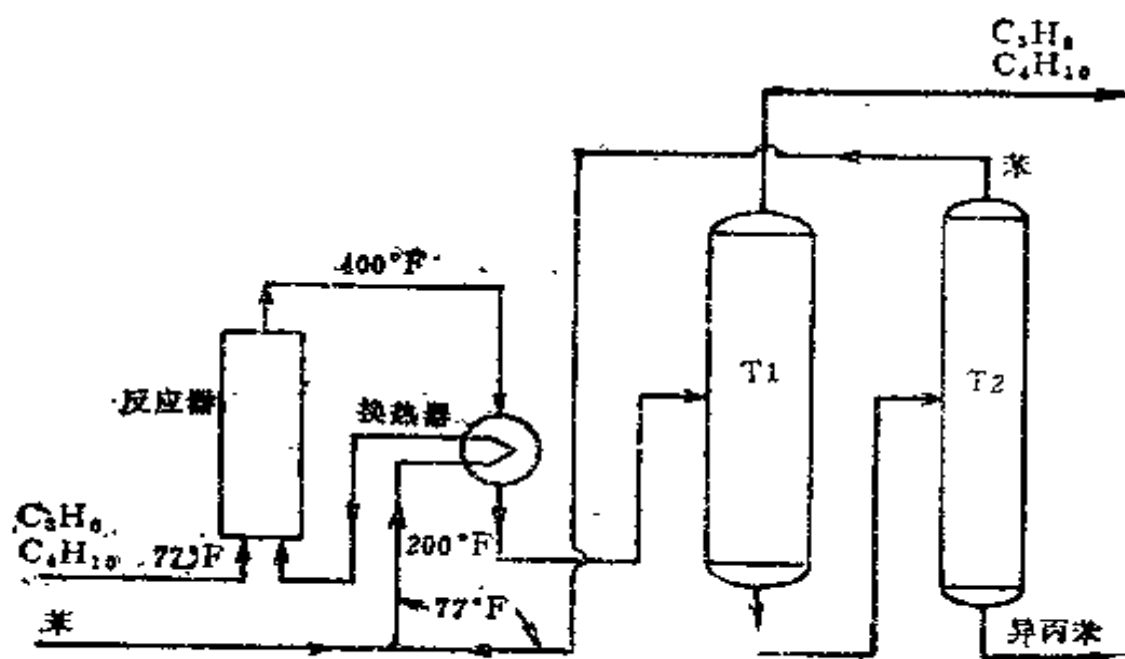
$$C_p (\text{J/mol} \cdot \text{K}) = -4.69 + 0.2061T(\text{K}) - 9.995 \times 10^{-5}T^2(\text{K})$$

24. 石灰石 $[CaCO_3(s)]$ 在连续窑中燃烧成石灰 $[CaO(s)]$ 。为对此吸热反应供热, 在窑中燃烧发生炉煤气, 这种煤气含13.60mol% CO , 9.21% H_2 , 1.62% O_2 , 75.7% N_2 , 用的空气量为所有 CO 和 H_2 燃烧时的理论空气量。石灰石和空气于25℃进入窑内, 发生炉煤气600℃进窑, 气体产物于200℃排出, 煅烧好了的石灰于900℃放出。设窑为绝热操作, 计算每煅烧100kg 石灰石需发生炉煤气多少立方米(标态)?

25. 异丙苯 ($C_6H_5C_3H_7$) 由苯 (C_6H_6) 和丙烯 (C_3H_6) 在固定床催化反应器中反应制得。加入反应器的气体物料含25 mol% 丁烷和75mol% 丙烯, 液体物料基本上是纯苯。新鲜苯和循环苯(均为77°F)以1:3混合, 在进反应器前于换热器中被反应器出料加热。反应器出料进换热器时为400°F, 离换热器时为200°F。反应器中的压力足以使反应器出料保持液态。

反应器出料在换热器中冷却后进入精馏塔, 全部丁烷和未反应的丙烯自塔顶除去, 异丙苯和未反应的苯作为塔底产物进入第二个精馏塔进行分离。第二塔顶的循环苯与新鲜进料苯混合。

过程的流程图如下:



过程数据:

产量 = 1200 lb 异丙苯/h

加到过程中的丙烯有20%没有反应, 并与丁烷一起分离。

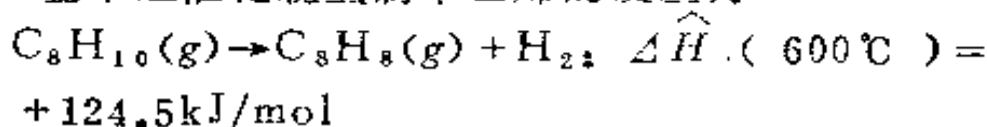
$$\Delta \hat{H}_f(77^\circ\text{F}) = 42442 \text{ Btu/lb-mol}$$

$$C_p (\text{Btu/lb}_m \cdot ^\circ\text{F}) = 0.57 (\text{丙烯}) = 0.55 (\text{丁烷}) \\ = 0.45 (\text{苯}) = 0.40 (\text{异丙苯})$$

计算:

- 反应器的气体进料和新鲜苯进料的质量流率。
- 反应器出料的摩尔流率和组成。
- T1塔顶产物的摩尔流率和组成。
- 加入反应器的苯流股的温度。
- 所需加入或移走反应器的热量。

26. 乙基苯经催化脱氢制苯乙烯的反应为



工业过程的简化流程图示于本题末尾。新鲜的和循环的乙基苯混合后,从25℃加热到500℃(A),加热后的乙基苯与700℃水蒸气(B)绝热混合形成600℃的反应器进料。(水蒸气是为了抑制不希望的副反应,并除去催化剂表面上的沉积碳。)

反应器(C)的单程转化率为35%,产物于560℃排出。产物流股(D)被冷却至25℃,基本上将所有的水、乙基苯和苯乙烯冷凝下来,氢作为可回收的副产物引走。

水与液体烃是不相溶的,在澄清槽-倾析器(E)中分离。水被汽化和加热(F),水蒸气循环与乙基苯混合加入到反应器。烃流股加到精馏塔(G)中(实际上是一组精馏塔),在塔中混合物分离成基本上纯的苯乙烯和乙基苯,这两种物料经冷却冷凝后均为25℃。乙基苯循环至反应器的预热器,苯乙烯作为产品取出。

(a)计算以产生100kg苯乙烯/h为基准,所需新鲜乙基苯的加料速率,循环乙基苯的流率,水的循环量,单位均为mol/h。(设 $P=1\text{atm}$)

(b)计算乙基苯预热器(A)、水蒸气发生器(F),反应器(C)、冷凝器(D)和塔(G)各设备所需加入或移出的热量(kJ/h)。

物性数据:

乙基苯: $(C_p)_{\text{液}} = 182\text{J/mol}\cdot^\circ\text{C}$

$(\Delta\hat{H}_v) = 36.0\text{kJ/mol}(136^\circ\text{C})$

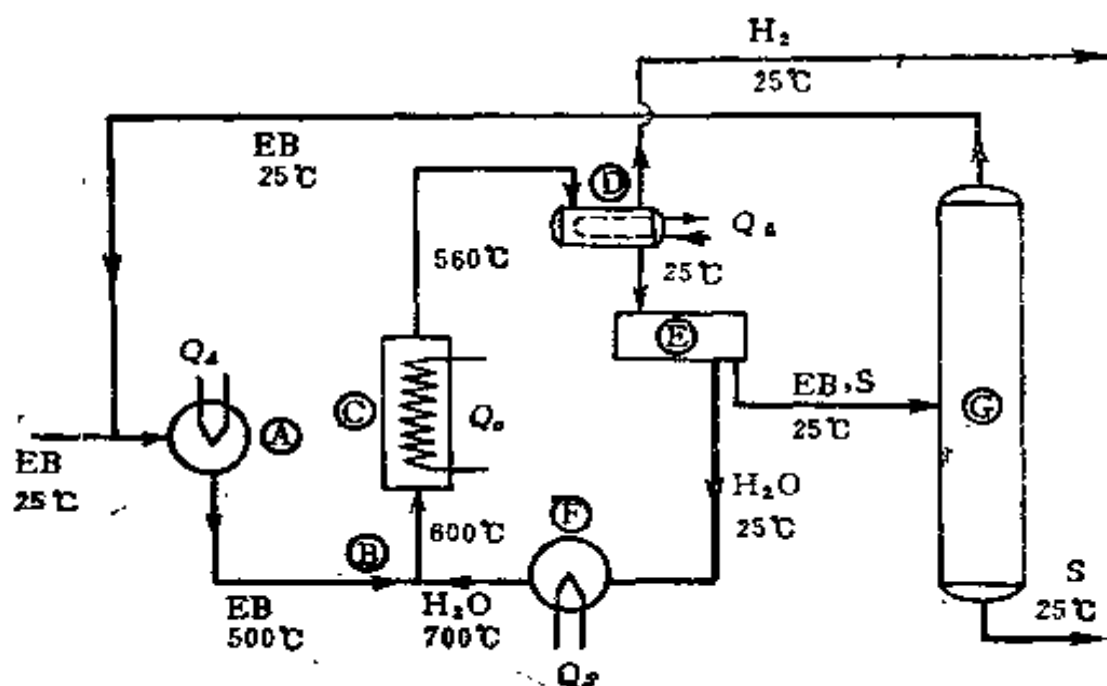
$(C_p)_{\text{蒸气}} = 118 + 0.30T(^{\circ}\text{C})\text{J/mol}\cdot^\circ\text{C}$

苯乙烯: $(C_p)_{\text{液}} = 209\text{J/mol}\cdot^\circ\text{C}$

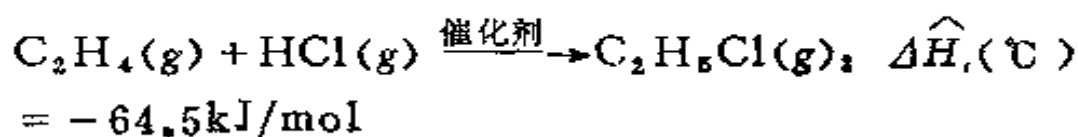
$(\Delta\hat{H}_v) = 37.1\text{kJ/mol}(145^\circ\text{C})$

$(C_p)_{\text{蒸气}} = 115 + 0.27T(^{\circ}\text{C})\text{J/mol}\cdot^\circ\text{C}$

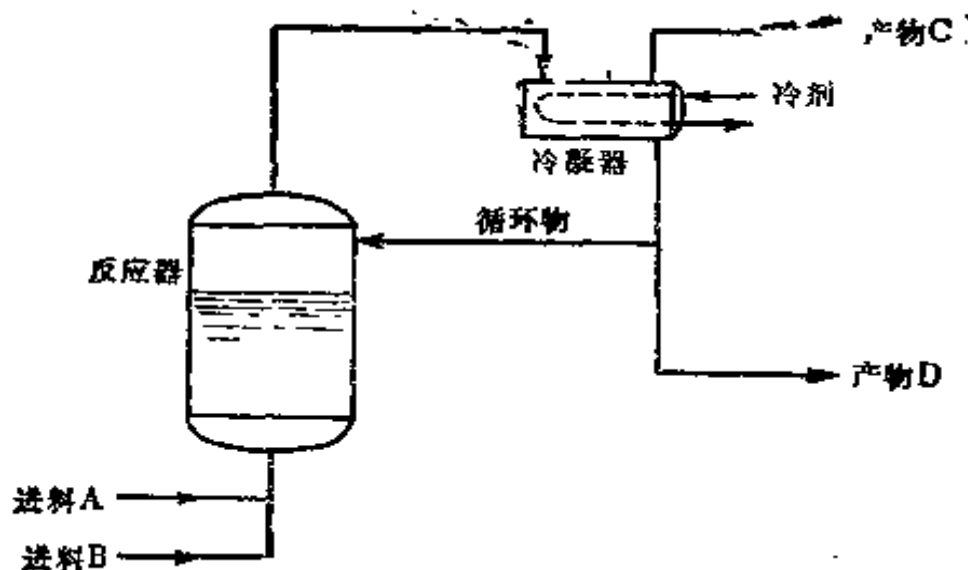
流程图中符号: EB = 乙基苯, S = 苯乙烯



27. 氯乙烷是一种制造四乙基铅的重要原料,它是由乙烯与氯化氢在氯化铝催化剂存在下制得的:



过程数据和简化流程图示于下:



数据, 反应器: 绝热, 出口温度 = 50 °C

进料A: 100% HCl(g), 0 °C

进料B: 93mol% C₂H₄, 7 % C₂H₆, 0 °C

产物C: 由1.5% HCl, 1.5% C₂H₄和进反应器的全部C₂H₆组成。

产物D: 1600kg C₂H₅Cl(l)/h, 0 °C

循环至反应器: C₂H₅Cl(l), 0 °C

C₂H₅Cl: $\Delta H_v = 24.7 \text{ kJ/mol}$ (设与T无关)

$$(C_p)_{\text{蒸气}} = [0.052 + 8.7 \times 10^{-5} T(^{\circ}\text{C})] \text{ kJ/mol} \cdot ^{\circ}\text{C}$$

反应是放热的, 如不用某种方法移走反应热, 反应器温度就会上升到不希望的高温。为了避免这种情况, 反应时将催化剂悬浮在液体氯化烷中。随着反应进行, 大部分释放的热量用于气化液体, 即可使反应温度保持在50 °C或低于50 °C。

离反应器的物料含有反应器中生成的氯乙烷, 它在反应器中气化。这股物料在换热器中冷却至 0 °C, 基本上将全部氯乙烷冷凝下来, 只有未反应的乙烯、HCl、C₂H₆以气相排离。液态的冷凝物一部分循环至反应器, 循环速率等于氯乙烷气化的速率, 另一部分作为产品取出。在过程条件下, 混合热和压力对焓的影响可忽略不计。

(a) 两个进料流股进入过程的速率多大(kmol/h)?

(b) 计算产物流股C的组成(组分的摩尔分率)和摩尔流率。

(c) 作反应器的能量衡算, 并以此来确定需循环的氯乙烷量。

28. 一氧化氮在连续式绝热反应器中氧化:



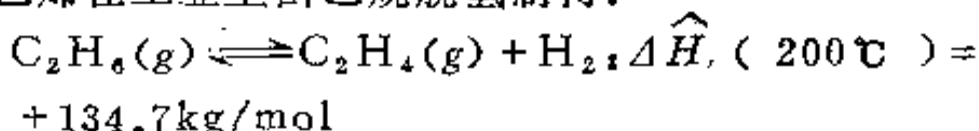
NO和O₂在700℃以计量比加入。如反应进行完全,计算能达到的出口温度。(见例10-5-3)

数据: $(C_p)_{\text{NO}} = 37.7 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$

$(C_p)_{\text{NO}_2} = 75.7 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$

$(C_p)_{\text{O}_2} = 35.7 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$

29. 乙烯在工业上由乙烷脱氢制得:



乙烷于 $T_0 = 2000^\circ\text{C}$ 加入连续式绝热反应器。计算相当于完全转化时的出口温度。(见例10-5-3)计算时可用下列各热容值:

$$\left. \begin{aligned} (C_p)_{\text{C}_2\text{H}_4} &= 40.75 + 0.1147T(^\circ\text{C}) \\ (C_p)_{\text{H}_2} &= 28.04 + 4.167 \times 10^{-3}T(^\circ\text{C}) \\ (C_p)_{\text{C}_2\text{H}_6} &= 49.37 + 0.1392T(^\circ\text{C}) \end{aligned} \right\} (\text{J/mol} \cdot ^\circ\text{C})$$

注意:实际上,反应不会进行完全,但会逐渐达到一个平衡转化率。第30题讨论这方面问题。

30* 乙烷脱氢反应 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数为

$$K_p = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4} x_{\text{H}_2}}{x_{\text{C}_2\text{H}_6}} P$$

式中 P 为总压, x_i 为平衡混合物第 i 个物质的摩尔分率。

平衡常数由实验求得,它与温度的关系为

$$K_p(T) = 7.28 \times 10^6 \exp\{-17000/[T(^\circ\text{C}) + 273]\} \quad (1)$$

1000℃时反应热为145.6 kJ/mol,各种反应物料的热容示于

* 计算机题

第20题。

设纯乙烷于1000℃、1atm加入一连续绝热反应器，产物于1atm排出，反应器足够长，以致出口物料可看成是乙烷、乙烯、氢的平衡混合物。

(a) 证明

$$K_p = f^2(1 - f^2)$$

式中 f 为乙烷在反应器中的转化率。然后用此结果证明

$$f = \left(\frac{K_p}{1 + K_p} \right)^{1/2} \quad (2)$$

(b) 作反应器的能量衡算，并以此证明

$$\frac{1-f}{f} = \frac{\Delta \hat{H}_r(1000^\circ\text{C}) - \int_{T_r}^{1000} (C_p)_{\text{C}_2\text{H}_4} dT - \int_{T_r}^{1000} (C_p)_{\text{H}_2} dT}{\int_{T_r}^{1000} (C_p)_{\text{C}_2\text{H}_6} dT} = \phi(T) \quad (3)$$

然后说明

$$f = \frac{1}{1 + \phi(T)} \quad (4)$$

最后，将 $\Delta \hat{H}_r$ 和热容代入式(3)，导出表示 $\phi(T)$ 的确切的式子。

(c) 今有两个表达式表示转化率 f ，即式(2)和式(4)，如这两个式子相等， K_p 用表达式(1)代换， $\phi(T)$ 用分题(b)导出的式子代换，结果得到有一个未知数 T 的式子。推导此式，并将等号右侧变换成形式为

$$\Psi(T) = 0 \quad (5)$$

的式子。

(d) 编计算机程序解式(5)中的 T ，然后确定最终转化率 f 。编程序时用下列算法：

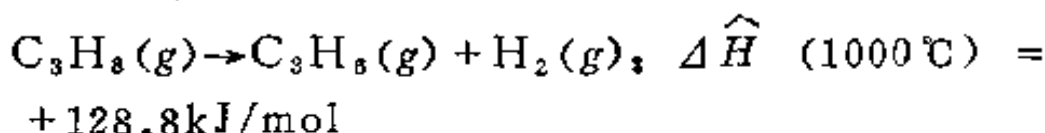
① 计算 $\Psi(T)$ 在 1000°C 、 980°C 、 960°C 等以 20°C 递减的温度时的值，直至 Ψ 的值在相邻的两次迭代中改变正负号为止。如果在 T_{n-1} 与 T_n 间改变正负号，解〔即 $\Psi(T)=0$ 时的 T 〕必介于这两个温度之间。

② 重复第1步，从 T_{n-1} 开始，按 2°C 递减进行。

③ 在最后的温度区间内，以线性内插法估算 T ，即

$$T \approx T_{n-1} - \frac{2\Psi(T_{n-1})}{\Psi(T_{n-1}) - \Psi(T_n)}$$

31. 丙烷脱氢

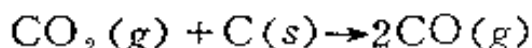


在连续反应器中进行。加入反应器的纯丙烷流率为 100 mol/h ，供热量为 1.340 kW 。产物温度为 1000°C 。计算下列两种情况下的转化率。（见例10-5-4）

(a) 丙烷 1000°C 加料。

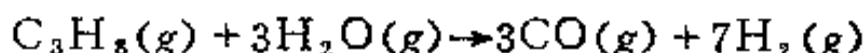
(b) 丙烷 1300°C 加料

32. 焦炭转化成 CO （一种燃料气体）的反应为

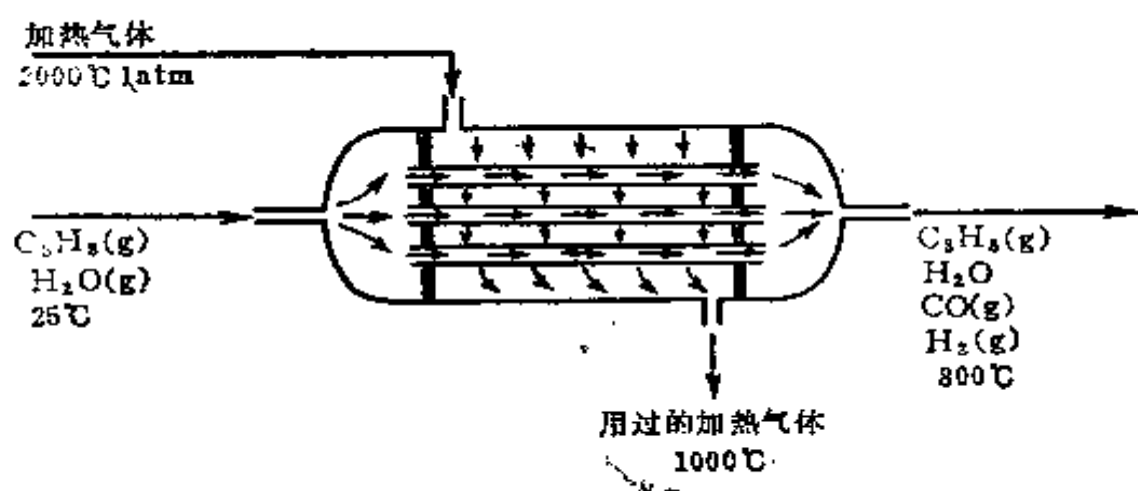


焦炭含84%碳（质量），其余为不可燃的灰分。焦炭与 CO_2 以计量比加入反应器，焦炭加料温度 77°F ， CO_2 加料温度 4000°F 。供给反应器的热量为 $2728 \text{ Btu/(lb 加入的焦炭)}$ 。气体产物和固体残渣（灰分和没有燃烧的碳）于 1830°F 离开反应器。固体的比热为 $0.24 \text{ Btu/lb} \cdot ^{\circ}\text{F}$ 。计算焦炭中碳转化成 CO 的百分数（见例10-5-4）

33. 丙烷与水蒸气用镍催化剂在管壳式反应器中产生氢：

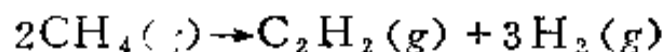


合成气中含丙烷和水蒸气，两者的比例为计量比，于25℃通入反应器，产物于800℃排出。管外通热气体以加热反应混合物，管内装有催化剂，热气体进口温度2000℃，出口温度1000℃，供给设备的热气体流率为2985l/(加入的C₃H₈mol)。设备可视为绝热的。



计算产物气的摩尔组成。设所有的反应物和产物组分的热容均为常数且等于0.030kJ/mol·℃，加热气体的热容为0.040kJ/mol·℃。

34. 今要求校核一台反应器的性能，该反应器由甲烷制造乙炔，反应为：

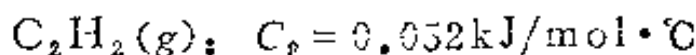


不希望的副反应为乙炔的分解反应：



甲烷于1500℃加入反应器，流率为10molCH₄/s。给反应体系加热速率为975kW。产物温度为1500℃，甲烷的转化率为0.6。用下面所给的25℃至1500℃的平均热容，计算产物组分

流率和以消耗的甲烷计的乙炔产率。

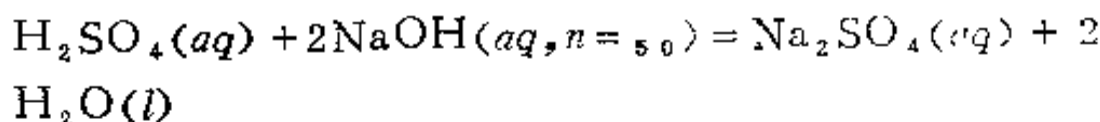


35. 有一种硫酸水溶液, 为500mol H_2O 中含5mol H_2SO_4 , 用表B-1和表9-5-1的数据计算:

(a) 相对于溶质元素和水, 溶液的标准生成热(kJ/mol)。

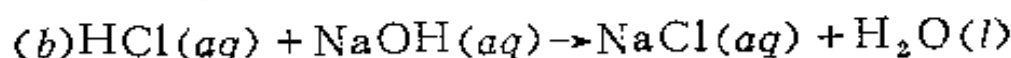
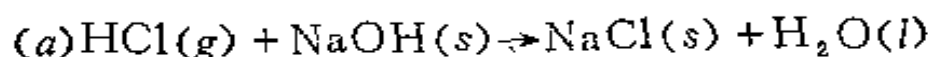
(b) 溶液的焓(kJ)。

36. 今用氢氧化钠水溶液在25℃滴定稀的硫酸水溶液至中点:



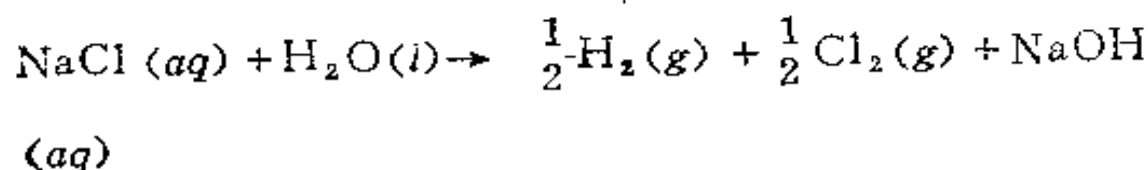
计算过程中各个溶液的标准生成热(kJ/mol), 如酸溶液中含2.5mol H_2SO_4 , 用算出的结果确定放出的热量。硫酸钠的溶解热为-1.17kJ/mol。设过程是等温的, $Q = \Delta H$ 。(见例10-5-5)

37. 计算下列各过程的标准反应热:



在反应(b)中, 各个溶液均是稀的。 HCl 和 NaOH 的溶解热示于表9-5-1, NaCl 的溶解热为+4.87kJ/mol。(见例10-5-5)

38. 全世界大部分氯均由食盐水电溶液电解制得:



(a) 确定 $\text{NaCl}(aq)$ 和 $\text{NaOH}(aq)$ 的标准生成热, 然后计算食盐电解反应的标准反应热。 NaCl 的标准溶解热为 $\Delta \hat{H}^0_s(n=\infty) = +4.87 \text{ kJ/mol}$ 。

(b) 计算 25°C 时用此法生产 1000 kg 氯所需的能量 ($\text{kW} \cdot \text{h}$)。(设所需的能量等于过程的 ΔH)

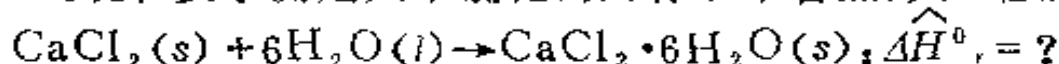
39. 将含 10.00% (质量) NaOH 的水溶液作为滴定标准液。有一种 HCl 溶液试样, 质量为 5.000 g , 用 8.22 g NaOH 溶液滴至中点。

(a) 计算这两种溶液的 n 值 ($\text{mol H}_2\text{O}/\text{mol}$ 溶质)。

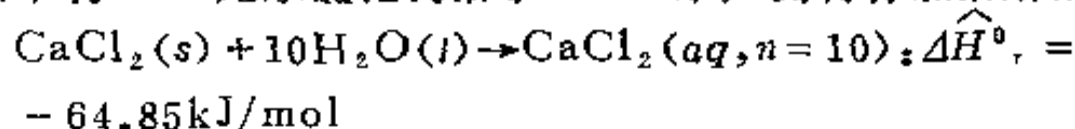
(b) 如反应物与产物均为 25°C , 计算所释放的热量。

(c) 如过程是绝热的, 且产物溶液的热容等于纯水的热容 (即 $4.184 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$), 求溶液的最终温度。

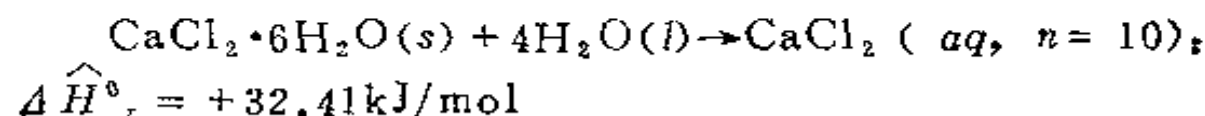
40. 现在要求测定六水氯化钙的标准水合热, 其反应为



但是无法直接进行水合, 因而借助于间接的方法。首先在量热器中将 1 mol 无水氯化钙溶于 10 mol 水, 测得标准溶解热:

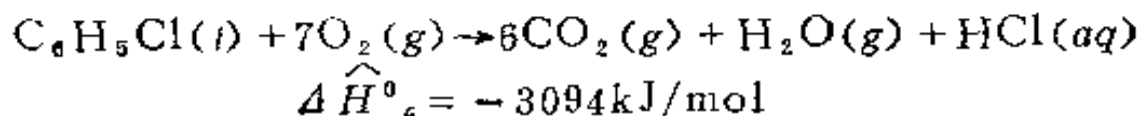


接着将 1 mol 水合氯化钙溶于 4 mol 水中, 并测得:



用这些结果计算待求的水合热。另外, 计算相对于 25°C $\text{Ca}(s)$ 、 $\text{Cl}_2(g)$ 和 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的 $\text{CaCl}_2(aq, n=10)$ 的生成热。

41. 液体氯代苯的标准燃烧如下: (此燃烧反应中, 以稀的 HCl 水溶液作为燃烧产物。)

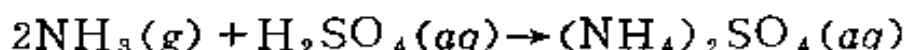


(a) 计算 $\text{HCl}(aq)$ 的标准生成热, 并以此校核所给的燃烧的值。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(l)$ 的生成热为 $+81.9\text{kJ/mol}$ 。

(b) 取 $\text{HCl}(g)$ 而不是 $\text{HCl}(aq)$ 为燃烧产物, 计算液体氯代苯的标准燃烧热。

42. 连续反应器中硫酸溶液 ($50\text{molH}_2\text{O/molH}_2\text{SO}_4$) 被氢氧化钠溶液 ($20\text{molH}_2\text{O/molNaOH}$) 中和。如反应物 25°C 加入, 产物 40°C 排出, 计算每千克 $\text{H}_2\text{SO}_4(aq)$ 需移走的热量。(见例10-5-6)

43. 连续反应器中用 25°C 稀的硫酸水溶液吸收氨, 生成化肥硫酸铵:



(a) 如果氨于 75°C , 硫酸于 25°C 进吸收器, 产物溶液于 25°C 排出, 每生产 1 摩尔 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 需除去多少热量? (所需的全部物性数据均查附录B)

(b) 设溶液和分离所得的产物 [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(s)$ 和 $\text{H}_2\text{O}(l)$] 均为 25°C , 为了从溶液中回收 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 需要多少能量?

44. 氨洗是许多废气脱二氧化硫方法中的一种。气体鼓泡通过亚硫酸铵的水溶液, SO_2 反应生成亚硫酸氢铵:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3(aq) + \text{SO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 2\text{NH}_4\text{HSO}_3(aq)$ 接着的化学过程是生成浓的 SO_2 , 以便氧化并吸收于水中生成硫酸, 或还原成元素硫。也可再生成亚硫酸铵, 循环到洗气塔。

从发电厂锅炉来的烟道气含有 $0.3\%\text{SO}_2$ (体积), 50°C 进洗气塔时流率为 50000mol/h , 气体鼓泡通过含 $10\text{mol}\%$ 亚硫酸铵的水溶液, 亚硫酸铵溶液进洗气塔的温度为 25°C 。洗气塔气体和液体均于 35°C 放出。洗气塔将随烟道气带进的 SO_2

除去90%。流出的液体经分析得知每摩尔 NH_4HSO_3 含1.5 mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 。25℃时 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3(\text{aq})$ 的生成热为 -890.0kJ/mol , $\text{NH}_4\text{HSO}_3(\text{aq})$ 的生成热为 -750kJ/mol 。各种溶液的热容可取作 $4\text{J/g}\cdot^\circ\text{C}$, 烟道气的热容可取氮的热容。水的汽化可忽略。计算移走热量的速率(kW)。

45.4mol NaOH溶于25℃、20mol水中, 2mol H_2SO_4 溶于20℃、4mol水中, 将这两种溶液在绝热容器中混合, 如产物溶液的热容就是液体纯水的热容, 且此反应有 $\Delta\hat{U} = \Delta\hat{H}$, 求溶液的最终温度。

46. 苯在催化反应器中氯化, 希望的产物是一氯苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$), 但有部分产物会进一步氯化成二氯苯($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$)。反应的数据如下:

进料: $\text{C}_6\text{H}_6(l)$ 和25%过量氯(以一氯化反应为基准), 25℃

产物: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(l)$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2(l)$, $\text{HCl}(g)$, 未反应的苯和氯, 40℃

转化率和选择率: C_6H_6 的转化率为85%, 12kg一氯苯/kg二氯苯

混合产物的热容: $1.67\text{J/g}\cdot^\circ\text{C}$

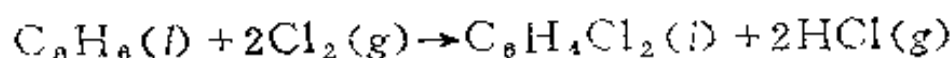
燃烧成 $\text{CO}_2(g)$ 、 $\text{HCl}(\text{aq})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的燃烧热:

$$(\Delta\hat{H}^0_c)_{\text{C}_6\text{H}_6} = -3268\text{kJ/mol}$$

$$(\Delta\hat{H}^0_c)_{\text{C}_6\text{H}_5} = -3140\text{kJ/mol}$$

$$(\Delta\hat{H}^0)_{\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2} = -2812\text{kJ/mol}$$

(a) 设 $\text{HCl}(g)$ 而不是 $\text{HCl}(\text{aq})$ 为反应物, 计算一氯苯和二氯苯的燃烧热, 并用此结果计算下列两反应的标准反应热。



(b) 计算蒸气产物和液体产物中各组分的质量分率。

(c) 计算每形成1千克一氯苯需从反应器移走多少热量?

47. 估算丙烷气体的高热值和低热值。(见例10-6-1)

48. 经分析得知,天然气的体积组成为 87% CH_4 , 8% C_2H_6 , 5% C_3H_8 。计算这种燃料的低热值(用 kJ/mol 和 kJ/标准立方米 表示)。(见例10-6-1)

49. 人们在日常生活中会产生大量垃圾,如何处理这些垃圾,成为现代环境技术的重要课题。

作为化学工程师,你得考虑固体废物的处理问题,你还得考虑到一月份的电费正好是100美元,因此就想出一个一举两得的主意,即建立一座靠垃圾运行的发电站。按照美国《化学工程师手册》的第9-8页第9-9表,垃圾的热值约为 8500 Btu/lb 。估算每燃烧1磅垃圾需供给4磅空气。燃烧气体约于 800°F 排出,每磅这种气体的平均热容约等于氮的平均热容,反应器产生的热量中有约15% 转变成电力。如果你付给电力公司每千瓦小时5美分,而且连续象一月份的耗电量那样消耗电力,每天要消耗多少磅垃圾?

50. 燃料气由丙烷气与正丁烷气以质量比2:1混合成。

(a) 燃料气中丙烷的摩尔分率多大?

(b) 燃料气的高热值多大?

51. 有一种气体只含丙烷和正丁烷,有一位实验室技术员受派要测定这种气体的组成和热值。他用量热器测得气体的高热值为 50.0 kJ/g , 接着又打算测定气体中丙烷和丁烷的摩尔分率,但气体色谱又借出了。你就告诉他不必着急,并着手计算这些数,那末计算结果是什么呢?

52. 某天然气含85% CH_4 和15% C_2H_6 (体积百分数)。

(a) 计算它的高热值。

(b) 假如测定热值时,是在定容反应器中燃烧一定量的试样,并计算反应物和产物(包括液体水)于25℃所放出的热量。问测得的值是多少?(提示:温习一下式10-1-4)

53. 在恒容氧弹量热器中测燃料油的热值。氧弹中装有氧和0.00215磅燃料油,将弹密封,浸于装水的隔热容器中,体系的起始温度为77.00°F。燃料和氧的混合物用弹中感应线圈产生的火花点燃,燃料消耗完全。量热器最终温度为87.06°F。量热器的质量,其中包括氧弹与弹中的物件,总共4.62lb_m,体系的平均热容为0.900Btu/lb_m·°F。燃烧中生成的水可认为是液态的, $\Delta \hat{U}_c$ 与 $\Delta \hat{H}_c$ 之间的差异可以忽略。计算燃料油的高热值(Btu/lb_m)。

54. 由煤的元素分析可测得煤中碳、氢、氮、氧、硫、灰分的质量百分数。煤的热值最好是用量热器测定,但由元素分析依据杜隆公式估算,精确度也很好,杜隆公式为

$$\text{HHV}(\text{Btu/lb}_m) = 14544C + 62028(H - O/8) + 4050S$$
式中HHV表示高热值,C、H、O、S为各个相应元素的质量分率。O/8这一项是考虑到煤所含水分中结合的氢。

(a) 推导出一个用C、H、O、S等项表示的煤的高热值式子,并与杜隆公式对比。说明造成差异的原因。

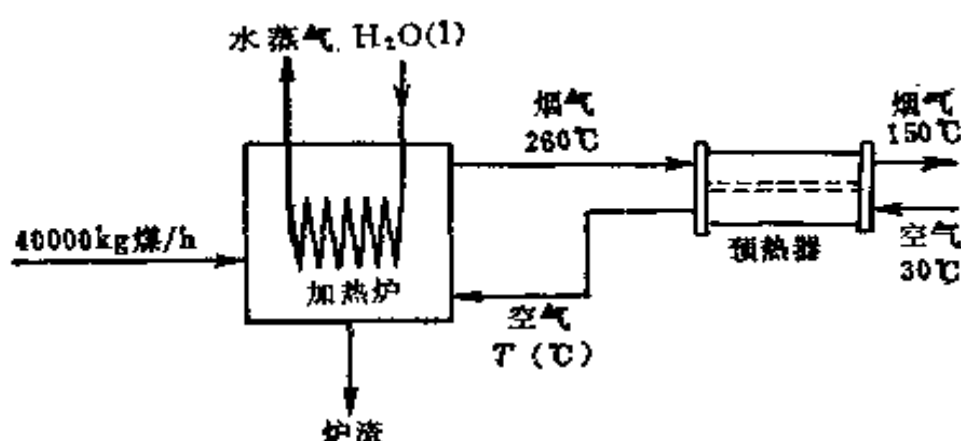
(b) 如果煤的元素分析数据为75.8% C, 5.1% H, 8.2% O, 1.5% N, 1.6% S和7.8% 灰分,煤的热值为13560Btu/lb_m,问用杜隆公式算出的热值与此相比,误差百分数是多少?

55. 烟煤在蒸汽发生锅炉中用空气燃烧,加煤量为40000 kg/h,元素分析为76% C, 5% H, 8% O, 1.5% N, 含硫量可忽略, 9.5% 不可燃灰分(均为质量百分数)。空气加进时为30℃、1atm,相对湿度30%。烟道气干基组成用奥氏分析测得为7.8 mol% CO₂, 1.2% CO, 11.4% O₂, 其余为N₂,从炉子中出来

的废气为 260°C 。在下列计算中,忽略废气中的飞灰夹带。

(a) 证明空气与燃料之比为 17.8m^3 空气(30°C , 1atm/kg 煤), 废气中含有 5.2% (体积)的 H_2O 。

(b) 烟气由 260°C 变到 150°C 需要的冷却速率多大? 如果这个热量用于换热器中预热进口空气(正如实际中所采用的那样——见图), 进炉空气的温度能达多高?



56. 煤的组成为 $73.0\%\text{C}$, $4.7\%\text{H}$, $3.7\%\text{S}$, $6.8\%\text{H}_2\text{O}$, 11.8% 灰分。发电厂锅炉的耗煤量为 50000lb./h , 按煤中的碳氧化成 CO_2 计, 空气过量 50% 。炉子的固体残留物(炉渣)经分析含 $28.7\%\text{C}$, $1.6\%\text{S}$, 其余为灰分。煤中的灰分有 30% 是在炉渣中排出, 其余的作为飞灰在烟道气中放走了。烟道气和炉渣离炉子时为 600°F 。煤的热值为 18000Btu/lb 。

(a) 计算烟道气中各组分的质量流率, 烟道气的体积流率(在后一个计算中, 忽略烟道气中飞灰的量, 且认为烟道气中 CO 的量可以不计。)

(b) 设炉渣的热容为 $0.22\text{Btu/lb}_m\cdot^{\circ}\text{F}$, 烟道气的热容采用氮的热容, 炉子中产生的热量有 35% 用于产生电力, 问发电能力应为多少兆瓦(MW)?

57. 在某工业锅炉中, 甲烷用干空气完全燃烧, 产生的热量用来产生过热蒸汽。热的燃烧气于 300°C 离开炉子, 然后在换热器中冷到 150°C 。换热器中的冷却介质是加到锅炉中去的空气, 空气进换热器的温度为 25°C 。水进锅炉时为 25°C , 出锅炉时为 17bar 、 250°C 的过热蒸汽。甲烷加料速率为 45000mol/h (25°C), 空气以 20% 过量加入。设这两台设备均为绝热操作, 计算:

(a) 离炉子的燃烧气组成(即组分的摩尔分率), 计算时可用下面所给的组分热容, 以及气体的平均摩尔热容。(见式9-3-17)

(b) 进炉的空气温度。

(c) 水蒸气产生的速率(kg/h)。

热容($\text{J/mol}\cdot^{\circ}\text{C}$): $\text{CH}_4(\text{g}) = 43.1$, $\text{CO}_2(\text{g}) = 42.3$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 54.3$, $\text{O}_2(\text{g}) = 29.7$, $\text{N}_2(\text{g}) = 29.7$

58. 丙烷气在连续反应器中与化学计量的空气完全燃烧, 设丙烷的热容为 $1.00\text{kJ/kg}\cdot^{\circ}\text{C}$, 气体于 25°C 加入, 计算绝热火焰温度。(见例10-6-2)

59. 天然气含 $87\text{mol}\%\text{CH}_4$ 和 $13\text{mol}\%\text{C}_2\text{H}_6$, 与 20% 过量空气在锅炉中燃烧。进炉气体 25°C , 空气被预热至 150°C 。设燃气各组分的热容为下列各定值:

CO_2 : $C_p \approx 50.0\text{J/mol}\cdot^{\circ}\text{C}$

$\text{H}_2\text{O}(\text{v})$: $C_p \approx 38.5\text{J/mol}\cdot^{\circ}\text{C}$

O_2 : $C_p \approx 22.1\text{J/mol}\cdot^{\circ}\text{C}$

如果气体完全燃烧, 计算绝热火焰温度。(见例10-6-2)

60. 你得到了一种燃料油样品, 受托测定其热值。因此就精确地称取 0.500g 燃料油, 置入一隔热良好的反应器, 反应器容积为 1000cm^3 , 用纯氧清洗反应器, 再在反应器内充氧至

24.45atm(表压)。密封反应器,点燃燃料,反应器温度很快从初温25℃上升至终温1091℃。将气体冷却(但不要降到有水冷凝的温度),取样分析,结果是44.5mol% O₂, 32.0% CO₂, 23.2% H₂O, 0.14% SO₂。

设燃烧反应的 $\Delta \hat{H}_c$ 等于燃料的低热值,产物气体的 $C_p = 5.0\text{J/g}\cdot^\circ\text{C}$,燃料油所占的体积可忽略,燃料中水和氧的含量可忽略,反应器吸收反应热的7%,其余的热量用于加热产物气体。计算:

(a) 炉料油的元素组成,即C、H、S、灰分的质量百分数。

(b) 燃料油的低热值(kJ/g)。

(c) 用《化学工程师手册》第9-10页的表9-11,推断一下这种燃料油的可能等级(1、2、3、4或6号)。

61. 计算25℃液体戊烷与75℃过量30%的纯氧(不是空气)一起燃烧时的绝热火焰温度。计算时用附录B-2的热容公式。(见例10-6-2)

62. 甲烷在连续式绝热反应器中与过量130%的空气完全燃烧。进料气体于25℃、1atm进入反应器,燃烧产物于压力1atm放出。产物在换热器中冷至150℃、1atm,甲烷的加料速率为2000l/h。

(a) 计算燃烧产物从反应器放出时的体积流率和露点。在计算绝热火焰温度时,用表9-3-1查产物的平均热容,用试差法求 T_a 。

(b) 计算冷却器应传递的热量。

*63. 容器中装有天然气,天然气的组分有甲烷、乙烷、丙烷,设燃料完全燃烧,试编一个计算机程序计算天然气的绝热

火焰温度。按以下各条将参数输入程序。

y_{CH_4} , $y_{C_2H_6}$, $y_{C_3H_8}$ = 燃料中甲烷、乙烷、丙烷的摩尔分率

T_f , T_a = 燃料和空气的进口温度, $^{\circ}C$

P_{xs} = 过量空气百分数

y_{w0} = 进口空气中水的摩尔分率

在编制和检验程序时, 应完成下列各项计算:

(a) 以1摩尔天然气为基准, 计算进料和产物流股中各种分子的摩尔数。计算时设为完全燃烧, CO的生成不计。答案要用以上所给各个参数表示。

(b) 以下所给的是进料和产物各组分的比焓表达式(相对于 $25^{\circ}C$ 元素)

$$\hat{H}_i(kJ/mol) = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^4, \quad T \text{ 用 } ^{\circ}C$$

物 质	a	$b \times 10^2$	$c \times 10^5$	$d \times 10^8$	$e \times 10^{12}$
1. CH_4	-75.72	3.431	2.734	0.122	-2.75
2. C_2H_6	-85.95	4.937	6.96	-1.939	1.82
3. C_3H_8	-105.6	6.803	11.30	-4.37	7.928
4. N_2	-0.7276	2.900	0.110	0.191	-0.7178
5. O_2	-0.7311	2.910	0.579	-0.2025	0.3278
6. $H_2O(v)$	-242.7	3.346	0.344	0.2535	-0.3982
7. CO_2	-394.4	3.611	2.117	-0.9623	1.866

用附录B的数据推导这些组分中的任一个比焓表达式。然后用形式为

$$\Delta H = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

的表达式表示反应器的 ΔH , 式中的 T 为产物温度, 且

$$a_1 = \sum_{i=1}^7 (n_i)_{\text{出}} a_i - \sum_{i=1}^7 (n_i)_{\text{进}} \hat{H}_i(T_f) - \sum_{i=4}^7 (n_i)_{\text{进}} \hat{H}_i(T_a)$$

$$a_2 = \sum_{i=1}^7 (n_i)_{\text{出}} b_i \quad a_4 = \sum_{i=1}^7 (n_i)_{\text{出}} d_i$$

$$a_3 = \sum_{i=1}^7 (n_i)_{\text{出}} c_i \quad a_5 = \sum_{i=1}^7 (n_i)_{\text{出}} e_i$$

(c) 编制程序读入 y_{CH_4} 、 $y_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 、 $y_{\text{C}_3\text{H}_8}$ 、 T_f 、 T_a 、 P_{xs} 、 $y_{\text{H}_2\text{O}}$ 的值，解方程 $\Delta H(T) = 0$ ，计算绝热火焰温度，精确至 0.1°C 。可以用牛顿法则(附录A-2)计算，采用初设值 1000°C ，或采用别的试差法也可。由于所选用的计算方法可能不收敛，所以要在程序中加进迭代的极限次数。

d) 计算天然气的绝热火焰温度作为程序的检验，已知条件如：天然气含 33% CH_4 ，10% C_2H_6 ，4% C_3H_8 ，天然气进炉温度为 40°C ，与 25% 过量空气燃烧，空气预热至 150°C 。设炉子操作那天的外界温度为 27°C ，相对湿度为 87%。

第十一章 不稳定过程的衡算

如果体系的变量值随时间而变,就说这是一个处于不稳定(或非稳态)条件下的体系。间歇或半间歇过程体系即为不稳定体系,连续体系在开车和停车时也属于不稳定体系,由于强行变动操作条件或入口条件、控制变量的意外变动,正常操作也会变得不稳定。

不稳定过程衡算的推导原理基本上与第五章、第八章所用的原理相同。主要的区别是衡算式中的积累项不为零。但是积累项一般是微商,所以解不稳定衡算所用的方法要比前面几章所用的方法复杂。

11-1 通用衡算式

在第5-2节中,通用能量衡算式为

$$\text{积累} = \text{输入} + \text{产生} - \text{输出} - \text{消耗} \quad (5-2-1)$$

讨论过此式的两种形式:一种是微分衡算,即用于瞬时的;另一种是积分衡算,即考虑有限的时间间隔。本章要讨论这两种衡算间关系的性质。为此我们要来说明为什么称为微分和积分的衡算。

11-1a 微分衡算

设过程中包含一种物质A。令 $q_{\text{进}}$ (kg/s)和 $q_{\text{出}}$ (kg/s)为A穿过边界进入和离开过程的流率。令 $r_{\text{产生}}$ (kg/s)和 $r_{\text{消耗}}$ (kg/s)为A在体系内由于化学反应而产生和消耗的速率。 $q_{\text{进}}$ 、 $q_{\text{出}}$ 、

$r_{\text{产生}}$ 、 $r_{\text{消耗}}$ 这些变量中的每一个均随时间而变。

我们现在于 t 至 $t + \Delta t$ 时间间隔内对A作衡算,假设 Δt 足够小,可将 $q_{\text{进}}$ 、 $q_{\text{出}}$ 、 $r_{\text{产生}}$ 、 $r_{\text{消耗}}$ 这些量看作不变。(由于最终可令 Δt 趋于零,所以这个假设没有限制。)这样就很容易作A的衡算,即

$$\text{输入量} = q_{\text{进}}(\text{kg/s})\Delta t(\text{s}), \quad \text{输出量} = q_{\text{出}}\Delta t$$

$$\text{产生量} = r_{\text{产生}}\Delta t, \quad \text{消耗量} = r_{\text{消耗}}\Delta t$$

我们还设在此微小的时间间隔内A的质量变化为 $\Delta m(\text{kg})$,按定义,就是A在体系内的积累量。由衡算式(5-2-1):

$$\Delta m = (q_{\text{进}} + r_{\text{产生}} - q_{\text{出}} - r_{\text{消耗}})\Delta t \quad (11-1-1)$$

上式用 Δt 除,并令 Δt 趋于零,比值 $\Delta m/\Delta t$ 变成 m 对 t 的微商,即 dm/dt ,因此衡算式变为

$$\frac{dm}{dt} = q_{\text{进}} + r_{\text{产生}} - q_{\text{出}} - r_{\text{消耗}} \quad (11-1-2)$$

这就是通用微分衡算式,式中 m 为体系中被衡算量的大小,等式右侧的四项为随时间而变的速率。

如将式(11-1-2)用于稳态连续体系,则 m 必为常数,它的时间微商即等于零,式(11-1-2)即可简化为常见的那种形式:

$$\text{输入量} + \text{产生量} = \text{输出量} + \text{消耗量} \quad (5-2-2)$$

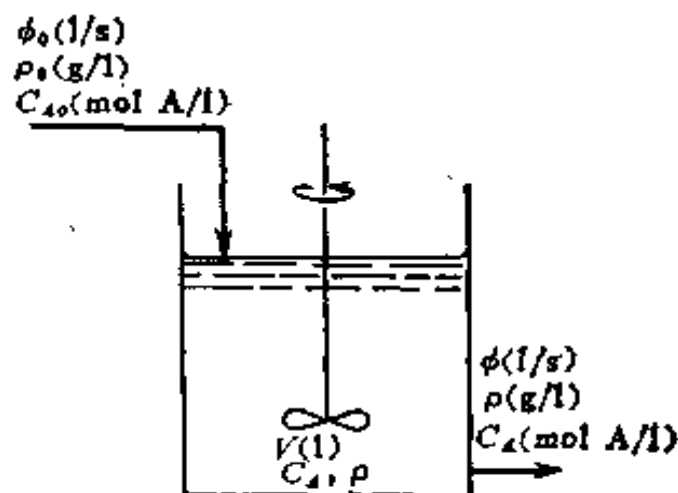
但只要有非零项随时间而变,式(11-1-2)等号左侧的微商就得保留下来。所以我们可得到这样的结论:非稳态体系在瞬时时间内的衡算方程为一微分方程(因此称为微分衡算)。

例11-1-1 化学反应器的微分衡算

有一连续搅拌槽反应器,以液相反应 $A \rightarrow R$ 生产化合物R。加料速率为 ϕ_0 (l/s),反应物在进料中的浓度为 C_{A0} (molA/l),进料的密度为 ρ_0 (g/l)。槽的装料体积为 V (l)。反

应器内可以认为完全混合，因此A在产物流股的密度和浓度等于A在槽中的密度和浓度。此过程A的消耗速率等于 kC_A (mol/s·l反应体积)。

写出总质量微分衡算和A的摩尔微分衡算，衡算式用下图所示的各变量表示。



解 基准：给定的各量

总质量衡算：积累量 = 输入量 - 输出量

反应器内质量：

$$m(g) = V(l)\rho(g/l)$$

$$\text{积累}(g/s) = \frac{dm}{dt}$$

$$= \frac{d(\rho V)}{dt}$$

$$\text{输入}(g/s) = \phi_o(l/s)\rho_o(g/l)$$

$$\text{输出}(g/s) = \phi(l/s)\rho(g/l)$$

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = \phi_o\rho_o - \phi\rho \quad \text{质量衡算}$$

(问题：假如密度不变即 $\rho \equiv \rho_o = \text{常数}$ ，上式如何简化？如果 $\phi_o = \phi$ ，如何进一步简化？)

A 衡算：积累 = 输入 - 输出 - 消耗

$$\text{反应器内的A的摩尔数} = V(l)C_A(\text{mol/l})$$

$$\text{积累}(\text{mol A/s}) = \frac{d(V C_A)}{dt}$$

$$\text{输入}(\text{mol A/s}) = \phi_o(l/s)C_{Ao}(\text{mol A/l})$$

$$\text{输出}(\text{mol A/s}) = \phi(l/s)C_A(\text{mol A/l})$$

$$\text{消耗}(\text{mol A/s}) = kC_A(\text{mol A/s}\cdot\text{l})V(l)$$

$$\frac{d(V C_A)}{dt} = \phi_0 C_{A0} - \phi C_A - k C_A V \quad \text{A 衡算}$$

怎样用此方程解输出浓度 $C_A(t)$, 决定于 ϕ_0 、 ϕ 、 C_{A0} 如何随时间而变。

11-1b 积分衡算

让我们再来看一下微分衡算式(11-1-2)

$$\frac{dm}{dt} = q_{\text{进}} + r_{\text{产生}} - q_{\text{出}} - r_{\text{消耗}} \quad (11-1-2)$$

此式可改写成

$$dm = q_{\text{进}} dt - r_{\text{产生}} dt - q_{\text{出}} dt - r_{\text{消耗}} dt$$

从初时间 t_0 积分到终时间 t_f , 得

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^{t_f} dm = m(t_f) - m(t_0) &= \int_{t_0}^{t_f} q_{\text{进}} dt + \int_{t_0}^{t_f} r_{\text{产生}} dt - \int_{t_0}^{t_f} q_{\text{出}} dt \\ &- \int_{t_0}^{t_f} r_{\text{消耗}} dt \end{aligned} \quad (11-1-4)$$

这就是积分衡算式。等式左侧为在时间 t_0 与 t_f 间, 体系内被衡算量的积累量。 $(q_{\text{进}} dt)$ 项为在 t 至 $(t + dt)$ 无穷小间隔内进入体系的被衡算量的数量。因此积分

$$\int_{t_0}^{t_f} q_{\text{进}} dt$$

为 t_0 至 t_f 间进入的总量。同样的道理也可应用于其它各项。可以看出, 式(11-1-3)只是通用衡算式

$$\text{积累} = \text{输入} + \text{产生} - \text{输出} - \text{消耗} \quad (11-1-4)$$

的另一种简化形式, 不过这方程的每项表示被衡算量的数量而不是流率。通用式(11-1-4)简化为常见的连续体系稳态衡算式的形式并不困难。(证明之——令 $m_{\text{终}} = m_{\text{初}}$, 设所有的 q 和 r 均不变, 将方程简化。)对于封闭(间歇)体系, 如果被衡

算量是质量(而不是能量), $q_{\text{进}} = q_{\text{出}} = 0$, 则方程可写作

$$m_{\text{初}} + \int_{t_0}^t r_{\text{产生}} dt = m_{\text{终}} + \int_{t_0}^t r_{\text{消耗}} dt$$

或再次写成

$$\text{初始输入量} + \text{产生量} = \text{最终输出量} + \text{消耗量} \quad (5-2-3)$$

这就是第五章中封闭体系的积分衡算式的形式。

进行不稳定体系衡算应遵循的方法是: 推导微分衡算式, 在初始时间与终了时间之间积分, 解所得的方程 求出未知量。

例11-1-2 城市水库的水衡算

市立水库的水平面在干旱季节稳定下降, 据报干旱还将再持续60天。地区供水公司估算城市的耗水量约每天 10^7 升。另根据有关部门估计, 下雨、雨水流入水库和水库的蒸发综合起来, 每天净进水库的水量为 $10^8 \exp(-t/100)$, 其中 t 为干旱开始算起的天数, 干旱开始时水库内有水 10^9 升。

(a) 写出水库中水的微分衡算式。

(b) 将微分衡算式积分, 算出在持续60天的干旱结束以后水库的水量。

解 (a) 作水库内水的质量 $m(\text{kg})$ 衡算, 但衡算式中应用所给的数据, 以体系表示, 则 $m(\text{kg}) = \rho(\text{kg/l})V(\text{l})$ 。微分衡算式如下:

$$\frac{dm}{dt} = q_{\text{进}} + r_{\text{产生}} - q_{\text{出}} - r_{\text{消耗}} \quad (\text{每项均用 kg/d 表示})$$

$$\text{式中 } \frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt}(\rho V) = \rho \frac{dV}{dt} \quad (\text{因 } \rho \text{ 不变})$$

$$\text{因 } q_{\text{进}} = \rho(10^8 e^{-t/100}), \quad q_{\text{出}} = \rho(10^7)$$

$$r_{\text{产生}} = r_{\text{消耗}} = 0 \quad (\text{水库中的水既不产生也不会消耗})$$

消去 ρ , 则上式变成

$$\frac{dV(t)}{dt} = 10^8 e^{-t/100} - 10^{-7}$$

注意水库中在 $t=0$ 的水量 10^9 升没有在衡算中出现,这是方程的初始条件,只有在方程积分时才应用。

(b) 将微分衡算式从 $t=0$ 积分到 $t=60$ 天。

$$V(60\text{天}) - V(0) = \int_0^{60} 10^8 e^{-t/100} dt - \int_0^{60} 10^7 dt$$

因 $V(0) = 10^9 (l)$

$$\begin{aligned} V(60\text{天}) &= 10^9 - 10^8 (10^2) e^{-t/100} \Big|_0^{60} - 10^7 t \Big|_0^{60} \\ &= 4.45 \times 10^8 (l) \quad (\text{加以校核}) \end{aligned}$$

思考题

某液体A以 10kg/h 的流率注入一贮罐,罐内装有第二种液体B,两种液体起反应,A的消耗速率低于A的加入速率,反应罐放出液体的速率为 10kg/h 。

1. 通用衡算式

积累 = 输入 + 产生 - 输出 - 消耗

中哪一项在作反应罐的下列各种衡算时可以略去?

(a) 总质量衡算

(b) A的摩尔衡算

(c) B的摩尔衡算

2. 令 $m(t)$ 为体系所具有的总质量,对体系写出微分质量衡算。

3. 写出 $t=0$ 至 $t=2\text{h}$ 的时间间隔内体系的积分质量衡算。

11-2 物料衡算

微分质量衡算的列式和求解的两个关键步骤是用数学式表示衡算式中的积累项和将所得的微分式积分。

如第11-1节所示, 质量积累速率可表示为体系内被衡算量的质量对时间的微商。例如, 在某一个瞬时, 体系具有的总质量为 m , CaSO_4 的质量分率为 x 。则总质量的积累速率和 CaSO_4 质量的积累速率表示如下:

$$\text{总质量积累速率} = \frac{dm}{dt}$$

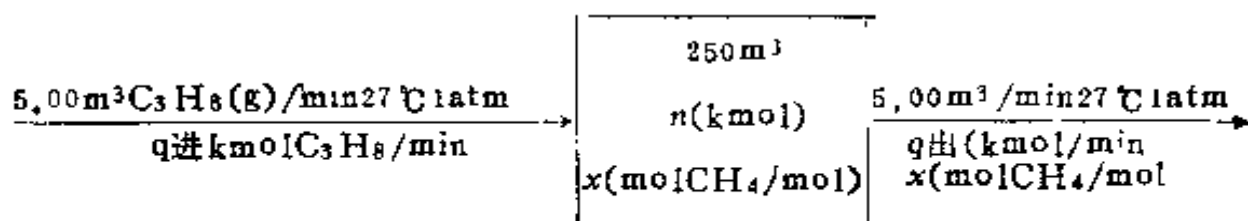
$$\text{CaSO}_4 \text{ 积累速率} = \frac{d(xm)}{dt} = x \frac{dm}{dt} = m \frac{dx}{dt}$$

例11-2-1 进一步说明解不稳定体系微分质量衡算的方法

例11-2-1 贮槽的物料衡算

有一 250m^3 的燃料贮槽, 装有纯甲烷, 要改存丙烷。丙烷加入贮槽的流率为 $5.00\text{m}^3/\text{min}$, 从贮槽排出气体也是 $5.00\text{m}^3/\text{min}$ 。贮槽内的物料可认为是均匀的, 所以出口物料的组成与贮槽内物料的组成相同。所有的气体均为 27°C 、 1atm 。要将原有甲烷的99%排出, 需多长时间?

解 令 n 为槽内气体的摩尔数, q 为输入气体和输出气体的摩尔流率。



设气体为理想气体

$$q_{\text{进}} = q_{\text{出}} = \frac{5.00 \text{ m}^3}{\text{min}} \frac{273 \text{ K}}{300 \text{ K}} \frac{1 \text{ kmol}}{22.4 \text{ m}^3 (\text{标态})}$$

$$= 0.203 \text{ kmol/min}$$

$$n = (250 \text{ m}^3) (273/300) (1 \text{ kmol}/22.4) = 10.2 \text{ kmol}$$

由于 $q_{\text{进}} = q_{\text{出}}$ ，由总摩尔衡算可知 n 是不变的。

当99%的甲烷排出槽外时，余下的气体中甲烷的摩尔分率必为0.01，我们可以列出甲烷的衡算式，并加以积分，算出达到这种状态所需要的时间。

CH_4 衡算：在任意时间，槽内的 CH_4 量为 $n(\text{mol})x$ ($\text{mol CH}_4/\text{mol}$)，衡算为

$$\text{积累} = - \text{输出}$$

$$\text{即 } \frac{d}{dt}(nx) = -qx$$

$$\text{因为 } n = 10.2, \quad q = 0.203$$

$$\frac{dx}{dt} = -0.0200x$$

此即为衡算式。解方程时应分离变量，并从初始条件 ($t=0$, $x=1$) 积分到终了状态 ($t_f, x=0.01$)

$$\frac{dx}{x} = -0.02dt$$

$$\int_1^{0.01} \frac{dx}{x} = \int_0^{t_f} -0.02dt$$

$$\ln x \Big|_1^{0.01} = -0.02t \Big|_0^{t_f}$$

$$\ln\left(\frac{0.01}{1}\right) = -0.02t_f$$

$$t_f = 230 \text{ min}$$

如果过程中进行化学反应，作各种反应物料的衡算时，应将被衡算的产物或反应物的产生速率或消耗速率包括进去。

例11-2-2 间歇反应器的物料衡算

恒容等温间歇反应器内,按计量关系进行反应 $A \longrightarrow B$, A的消耗速率 r_A 正比例于反应器内A的摩尔浓度和反应器体积

$$r_A(\text{mol/s}) = 0.200V(\text{l})C_A(\text{mol/l})$$

(速度常数0.2的单位是 s^{-1})反应器内A的起始浓度为0.100 mol/l。作A的微分衡算,并以此计算转化率达到90%所需的时间。

解 任意时间A在反应器内的量为 $n_A = VC_A$, A的衡算为
积累 = - 消耗

$$\frac{d(VC_A)}{dt} = -0.200VC_A$$

因 $V = \text{常数}$

$$\frac{dC_A}{dt} = -0.200C_A$$

A的最终浓度必为初始浓度的10%,即 $C_{A0}/10 = 0.01$ 。分离变量后很容易对衡算式积分,即从 $(t=0, C_A=0.10)$ 积到 $(t_{\text{终}}, C_A=0.01)$

$$\frac{dC_A}{C_A} = -0.200dt$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{C_A} = -0.200 \int_0^{t_f} dt$$

$$\ln \frac{C_{Af}}{C_{A0}} = -0.200t_f$$

因 $C_{Af}/C_{A0} = 0.100$

$$t_f = -\frac{\ln(0.100)}{0.200(\text{s}^{-1})} = 11.5\text{s}$$

本节的第三个例子说明有时需同时解几个衡算才能得到

所求的结果。注意一下我们如何在解题过程中处理未知量间关系的,这方面的问题在复杂的稳态体系中已经遇到过了。

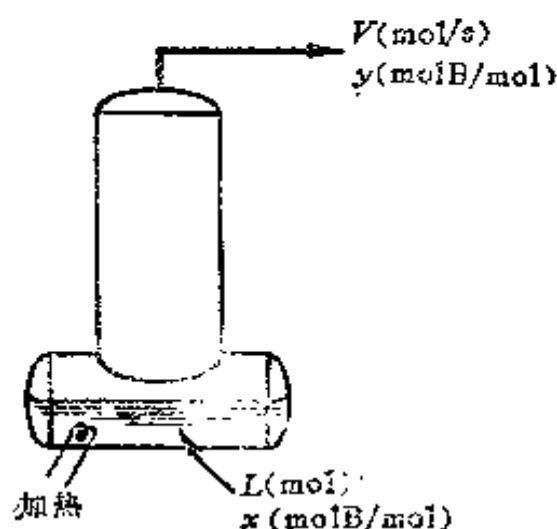
例11-2-3 间歇蒸馏

间歇蒸馏(更确切地说应是半间歇蒸馏)装置中,装有100 mol 60mol%苯和4mol%甲苯的混合物。在任意给定的瞬间,离釜的蒸气可以为与残留的液体处于平衡。出口蒸气中苯的摩尔分率为 y ,残留液体中苯的摩尔分率为 x ,两者的关系为

$$y = \frac{2.6x}{1 + 1.6x}$$

导出一个式子,表示釜中残留的液体量与液体中苯的摩尔分率之间的关系。

解 选残留在釜中的液体作为衡算的体系。注意图中标示的各量, L 为液体量, V 为蒸气流率



由于此非反应体系中有两种组分,可以写出两个独立衡算式,一个是总摩尔衡算,另一个是苯的摩尔衡算。

总衡算: 积累 = - 输出

$$\frac{dL}{dt} = -V$$

苯衡算: 积累 = - 输出

$$\frac{d(xL)}{dt} = -yV \quad (1)$$

$$L \frac{dx}{dt} + x \frac{dL}{dt} = -yV \quad (2)$$

由平衡关系

$$y = 2.6x / (1.0 + 1.6x) \quad (3)$$

体系中有四个独立变量,即 $L(t)$, $V(t)$, $x(t)$ 和 $y(t)$,现在要导出 L 与 x 间的关系。因此我们必须从三个可用的关系即式(1)、(2)、(3)中取两个,以 L 和 x 来表示 V 和 y ,将所得的式子中的 V 和 y 代入第三个式子即可得到要求的关系。

由式(1), $V = -dL/dt$, 式(3)已经直接表示成 y 是 x 的函数的形式了。将 V 和 y 代入式(2)得

$$L \frac{dx}{dt} + x \frac{dL}{dt} = \left(\frac{2.6x}{1.0 + 1.6x} \right) \frac{dL}{dt}$$

$$L \frac{dx}{dt} = \left(\frac{2.6x}{1.0 + 1.6x} - x \right) \frac{dL}{dt}$$

由于体系中只有一个独立变量 t ,我们可以把 dt 看作是一个代数变量,并把它消去,将带有 x 的各项归到方程的一边,带有 L 的各项归到另一边。

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{\left(\frac{2.6x}{1.0 + 1.6x} - x \right)} = \frac{1.0 + 1.6x}{1.6x(1-x)} dx$$

最初我们从初始条件($L = 100 \text{ mol}$, $x = 0.6 \text{ mol B/mol}$)积分到任意终态(L, x),得到 L 与 x 间的确切关系

$$\int_{100}^L \frac{dL}{L} = \int_{0.6}^x \frac{1.0 + 1.6x}{1.6x(1-x)} dx$$

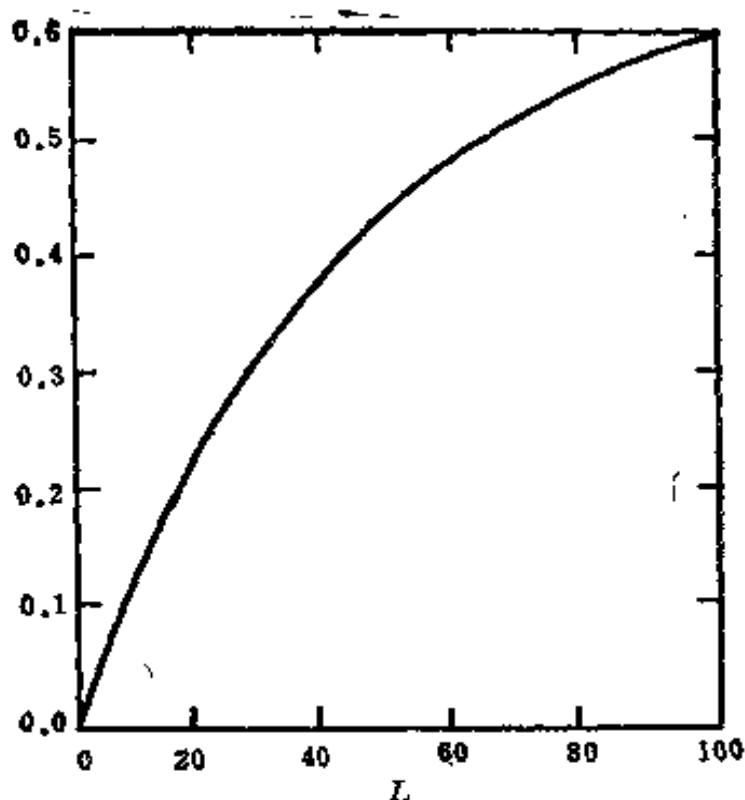
方程左侧的积分容易计算,右侧须要用分部分式或积分表积分,得:

$$\ln L \Big|_{100}^L = 0.625 \ln x \Big|_{0.6}^x - 1.625 \ln(1-x) \Big|_{0.6}^x$$

$$\ln \left(\frac{L}{100} \right) = \ln \left[\left(\frac{x}{0.6} \right)^{0.625} \left(\frac{1-x}{0.4} \right)^{-1.625} \right]$$

$$L = 100 \left(\frac{x}{0.6} \right)^{0.625} \left(\frac{1-x}{0.4} \right)^{-1.625}$$

将液体中苯的摩尔分率 x 与残留液体摩尔数 L 作图如下:



可见,釜的残留液中,苯逐渐减少,最后一点($L \approx 0$)处,残留液几乎为纯甲苯。

11-3 单相非反应过程的能量衡算

通用能量衡算式的形式为

$$\text{积累} = \text{输入} - \text{输出} \quad (11-3-1)$$

因为能量是既不能产生又不能消耗的。

设 $E_{\text{体系}}(t)$ 为体系的总能量(内能+动能+位能), $m_{\text{进}}$ 和 $m_{\text{出}}$ 为体系的输入流股和输出流股的质量流率。(如果体系是封闭的,这些量每一个均等于零。)按照建立不稳定质量衡算方程的方法,将通用能量衡算式(11-3-1)用于微小时间间隔

t 至 $(t + \Delta t)$ 的体系,在此段时间内,输入、输出流股的性质几乎保持不变。方程中的各项如下所示:

$$\text{积累} = \Delta E_{\text{体系}} = \Delta U_{\text{体系}} + \Delta E_{k, \text{体系}} + \Delta E_{p, \text{体系}}$$

$$\text{输入} = m_{\text{进}} \left(\hat{H}_{\text{进}} + \frac{v_{\text{进}}^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_{\text{进}} \right) \Delta t + Q \Delta t + W_s \Delta t$$

$$\text{输出} = m_{\text{出}} \left(\hat{H}_{\text{出}} + \frac{v_{\text{出}}^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_{\text{出}} \right) \Delta t$$

式中圆括号内的各量是输入、输出流股的比焓、动能和位能, Q 和 W_s 为传热速率和轴功。(见第8-4c节) m 、 \hat{H} 、 v 、 z 、 Q 、 W_s 这些变量的全部或其中的任意一个均随时间而变。

如果将积累、输入、输出的各个表达式代入式(11-3-1),除以 Δt ,并令 Δt 趋于零,即得通用的微分能量衡算式:

$$\frac{dU_{\text{体系}}}{dt} + \frac{d(E_{k, \text{体系}})}{dt} + \frac{d(E_{p, \text{体系}})}{dt} = m_{\text{进}} \left(\hat{H}_{\text{进}} + \frac{v_{\text{进}}^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_{\text{进}} \right) - m_{\text{出}} \left(\hat{H}_{\text{出}} + \frac{v_{\text{出}}^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_{\text{出}} \right) + Q + W_s \quad (11-3-2)$$

假如有几个输入、输出流股,式(11-3-2)中一定要加上每一个流股的 $m \left(\hat{H} + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z \right)$ 项。

除非作许多简化,否则解式(11-3-2)是很困难的,我们把对体系的研究局限于能符合于下列各条件:

1. 体系至多只有一个输入流股和一个输出流股,它们的质量流率相等,即

$$m_{\text{进}} = m_{\text{出}} = m \quad (11-3-3)$$

根据这一假设,体系内物料的质量不随时间而变。

2. 体系内动能和位能变化,输入流股与输出流股间动能位能的变化均忽略不计;

$$\frac{dE_{k, \text{体系}}}{dt} \approx \frac{dE_{p, \text{体系}}}{dt} \approx 0 \quad (11-3-4)$$

$$m \left(\frac{V_{\text{进}}^2}{2g_c} - \frac{V_{\text{出}}^2}{2g_c} \right) \approx 0 \quad (11-3-5)$$

$$m \left(\frac{g}{g_c} z_{\text{进}} - \frac{g}{g_c} z_{\text{出}} \right) \approx 0 \quad (11-3-6)$$

在这些条件下，式(11-3-2)简化成

$$\frac{dU_{\text{体系}}}{dt} = m (\hat{H}_{\text{进}} - \hat{H}_{\text{出}}) + Q + W_s \quad (11-3-7)$$

如方程用于封闭体系即 $m \equiv 0$ ， W_s 这一项要用总功 W 代替。

式(11-3-7)在形式上是简单的，但它的解一般仍难以得到。比如说，体系内物料的组成或温度随体系内的位置而变，就很难用可测定的量表示总内能 $U_{\text{体系}}$ ，如果在过程中有相变和化学反应发生，也会遇到同样的困难。为了不牵涉到过于复杂的热力学内容来说明能量衡算问题，还要加上一些另外的限制条件。

3. 体系内物料的温度和组成不随体系内位置而变化，因而输出流股与体系内物料的温度必须相同，即

$$T_{\text{出}} = T_{\text{体系}} \quad (11-3-8)$$

4. 体系内没有相变和化学反应， \hat{U} 与 \hat{H} 不随压力而变，体系内物料的平均热容 C_v 和 C_p （以及输入流股和输出流股）不随组成和温度而变，因此也不随时间而变。如 T_i 为基准温度，即此时的 \hat{H} 规定为零， M 为体系内物料质量（或摩尔数），则

$$U_{\text{体系}} = M \hat{U}_{\text{体系}} = M [\hat{U}(T) + C_v (T_{\text{体系}} - T_i)]$$

因 M 、 $\hat{U}(T)$ 和 C_v 均为常数

$$\frac{dU_{\text{体系}}}{dt} = M C_v \frac{dT_{\text{体系}}}{dt} \quad (11-3-9)$$

$$\hat{H}_{\text{进}} = C_p(T_{\text{进}} - T_c) \quad (11-3-10)$$

$$\hat{H}_{\text{出}} = C_p(T_{\text{出}} - T_c)$$

$$\text{由式(11-3-7): } \hat{H}_{\text{出}} = C_p(T_{\text{体系}} - T_c) \quad (11-3-11)$$

最后,将式(11-3-8)至式(11-3-11)诸式代入通用能量衡算式(11-3-2),得敞开体系的式子:

$$M C_v \frac{dT_{\text{体系}}}{dt} = m C_p (T_{\text{进}} - T_{\text{体系}}) + Q + W_s \quad (\text{敞开体系}) \quad (11-3-12)$$

(请你们自己证明这个结果)。封闭体系式子为:

$$M C_v \frac{dT_{\text{体系}}}{dt} = Q + W \quad (\text{封闭体系}) \quad (11-3-13)$$

总之,式(11-3-12)和式(11-3-13)成立的条件为:(1)忽略动能和位能的变化,(2)体系内没有物质的积累,(3) \hat{U} 和 \hat{H} 与压力无关,(4)没有相变和化学反应,(5)体系温度均匀一致。 $T_{\text{体系}}$ 、 $T_{\text{进}}$ 、 Q 、 W_s (或 W)诸变量中任一个或全体均可随时间而变,但体系质量 M 、物质通过速率 m 、热容 C_v 和 C_p 必为常数。

下面这个例子说明符合这些限制条件的封闭体系的能量衡算式的建立和求解。

例11-3-1 间歇反应器的启动

一搅拌良好的间歇反应器包有电热层,反应器内装有液体的反应混合物。反应物要从初温25℃加热到250℃,才能有明显的反应速率。用下列所给的数据确定进行加热所需的时间。

反应物: 质量 = 1.50kg, $C_v = 0.900 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$

反应器: 质量 = 3.00kg, $C_v = 0.120 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$

加热速率: $Q = 500.0 \text{ W}$

忽略反应,且加热时没有相变。忽略搅拌器加给体系的能量。

解 我们首先注意到简化的封闭体系能量衡算式即式(11-3-13)的成立条件全部满足了(证明这一点);且因体系是等容的,搅拌器加入的能量假设可忽略不计,即 $W=0$,因此方程变为

$$MC_V \frac{dT_{\text{体系}}}{dt} = Q$$

接下来是从体系初态($t=0, T_{\text{体系}}=25^{\circ}\text{C}$)至终态($t=t_f, T_{\text{体系}}=250^{\circ}\text{C}$)进行积分,并解此积分式求加热时间 t_f 。重排上式:

$$MC_V dT_{\text{体系}} = Q dt$$

$$\text{积分: } \int_{25}^{250} MC_V dT_{\text{体系}} = \int_0^{t_f} Q dt$$

Q, M 和 C_V 为常数

$$MC_V(250 - 25) = Qt_f$$

$$t_f = \frac{MC_V}{Q}(225^{\circ}\text{C})$$

由式(9-3-17)得到的体系热容为

$$C_V = \frac{M_{\text{反应物}}}{M} (C_V)_{\text{反应物}} + \frac{M_{\text{反应器}}}{M} (C_V)_{\text{反应器}}$$

$$MC_V = (1500\text{g}) \left(0.900 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}} \right)$$

$$+ (3000\text{g}) \left(0.120 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}} \right)$$

$$= (1710\text{cal}/^{\circ}\text{C}) (4.184\text{J/cal}) = 7150\text{J}/^{\circ}\text{C}$$

最后的结果为

$$t_f = \frac{MC_V}{Q}(225^{\circ}\text{C})$$

因 $MC_V = 7150\text{J}/^{\circ}\text{C}$, $Q = 500\text{W} = 500\text{J/s}$

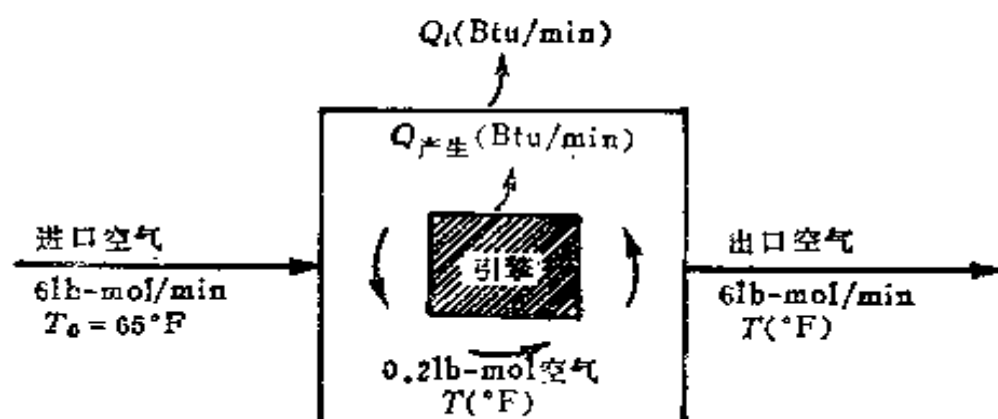
$$\text{所以 } t_f = \frac{7150(\text{J}/^{\circ}\text{C})}{500(\text{J}/\text{s})}(225^{\circ}\text{C}) = 3220(\text{s}) = 53.7\text{min}$$

问：如果反应物不受搅拌，能量衡算式(11-3-13)的哪个约束条件有可能被违背？

最后的一个例子，用来说明不稳定能量衡算式应用于连续体系。

例11-3-2 空气冷却体系的不稳定状态

一台发动机操作时，以恒定的速率产生热量 $Q_{\text{产生}} = 8530 \text{ Btu/min}$ ，用空气加以冷却。



发动机外罩内的空气循环得很快，足以使其中的空气温度等于输出空气的温度。空气通过发动机外罩的速率为 6.00 lb-mol/min ，输入温度为 65°F ，发动机外罩内的空气量平均为 0.200 lb-mol^* 。外罩向环境的散热速率为

$$Q_c(\text{Btu/min}) = 33.0(T - 65^{\circ}\text{F})$$

设发动机于内部空气温度 65°F 时起动。

(a) 如果发动机连续运转无限长时间。计算稳态空气温度，设

$$C_v = 5.00 \text{ Btu/lb-mol} \cdot ^{\circ}\text{F}$$

* 忽略此量随空气温度的变化

(b) 推导出出口温度随着起动时间而变化的微分方程。

解 体系: 发动机外罩内的空气。

(a) 将 $dT/dt = 0$ 代入式(11-3-12)可得稳态能量衡算式:

$$0 = mC_p(T_{\text{进}} - T_{\text{出}}) + Q + W_s$$

式中, $T_{\text{进}} = 65^\circ\text{F}$ (已知), $T_{\text{出}} = T_s(^{\circ}\text{F})$ (稳态出口温度),
 $W_s = 0$ (没有运动部件), $Q = Q_{\text{产生}} - Q_t$

$$mC_p(T_s - 65.0) = 8530 - 33.0(T_s - 65.0)$$

设气体为理想气体

$$C_p = C_v + R = (5.00 + 1.99)\text{Btu/lb-mol}\cdot^{\circ}\text{F}$$

$$mC_p = \frac{6.00\text{lb-mol}}{\text{min}} \left| \frac{6.99\text{Btu}}{\text{lb-mol}\cdot^{\circ}\text{F}} \right| = 41.9 \frac{\text{Btu}}{\text{min}\cdot^{\circ}\text{F}}$$

能量衡算式变成

$$41.9(T_s - 65.0) = 8530 - 33.0(T_s - 65.0)$$

$$T_s = 179^{\circ}\text{F}$$

(b) 本体系的非稳态衡算式(11-3-12)为

$$M C_v \frac{dT}{dt} = mC_p(65 - T) + Q_{\text{产生}} - Q_t$$

式中, $M = 0.2\text{lb-mol}$, $C_v = 5\text{Btu/lb-mol}\cdot^{\circ}\text{F}$, $mC_p = 41.9$
 $\text{Btu/min}\cdot^{\circ}\text{F}$ (根据(a)分题), $Q_{\text{产生}} = 8530 \text{ Btu/min}$, $Q_t =$
 $33.0(T - 65) (\text{Btu/min})$

$$\frac{dT}{dt} = -74.9T + 13400$$

为了检验这个结果, 使 $dT/dt = 0$, 解所得的方程求 T 的稳态值,
结果为 $(13400/74.9) = 179^{\circ}\text{F}$, 与分题(a)的结果一致。

方程的解可经分离变量和积分而得:

$$\int_{65}^T \frac{dT}{13400 - 74.9T} = \int_0^t dt$$

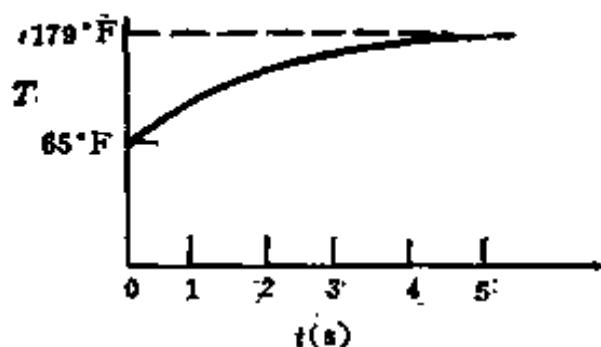
$$-\frac{1}{74.9} \ln(13400 - 74.9T) \Big|_{65}^T = t$$

$$\ln(13400 - 74.9T) = -74.9t + \ln(8352)$$

$$13400 - 74.9T = 8352 \exp(-74.9t)$$

$$T = 179 - 112 \exp(-74.9t)$$

如果用此方程由一系列的 t 值计算 T 值,便得下面这张图:



这张图的起点在65°F, 逐渐达到稳态值179°F, 取温度达到稳态值178°F(即比最终值低1°F)的时间为3.9s。

思考题

1. 在什么条件下, 能量衡算式的简化形式(11-3-12)可以成立?
2. 假若热容 C_p 为 T 的函数, T 随时间而变。在式(11-3-12)推导时有没有什么不成立的?

习 题

1. 有一按化学计量关系发生的液相化学反应 $A \rightarrow B$ 在间歇反应器中进行。 A 的消耗速率由下列表达式给定:

$$r_A(\text{mol/l} \cdot \text{min}) = kC_A^2$$

式中 $C_A(\text{mol/l})$ 为反应物浓度。一开始反应器内是空的, 从时间 $t=0$ 开始, 浓度为 $C_{A0}(\text{mol/l})$ 的含 A 溶液, 以稳定的流率 $\phi(\text{l/min})$ 加入反应器内。写出反应器内物料总体积和反应器内 A 的微分衡算式。第一个衡算每一项的单位应为 l/min , 第二个衡算的每项单位应为 mol A/min 。(见例11-1-1。)

2. 含过氧化氢质量分率为 x_{p0} ($\text{kgH}_2\text{O}_2/\text{kg}$ 溶液) 的溶液以稳定流率 q_0 (kg/h) 加入贮槽。在此过程中, 当液面达到贮槽壁面上一个受过腐蚀的部位, 就开始泄漏; 而且随着充液的继续进行, 泄漏速率 q_L (kg/h) 变得越来越严重。另外, 过氧化氢一进入就开始分解, 分解速率为 r_d (kg/h) $= km_p$, 其中 m_p (kg) 为在某个给定时间, 槽内的过氧化氢质量。

试以 q_0 、 x_{p0} 、 q_L 、 k 、 m_p 槽内物料的总质量 m (kg) 从泄漏开始算起的时间 t (h) 这七个变量表示, 写出槽内物料总质量的微分衡算式和槽内过氧化氢质量的微分衡算式。(见例 11-1-1) 设过氧化氢的浓度不随槽内部位而变。

3. 球磨机是一种减小颗粒尺寸的设备, 它应用间歇或连续的粉碎、研磨操作。球磨机有一水平转鼓; 鼓的一部分装填有钢球。矿石、煤、或其它固体物料加入球磨机后, 由于磨机旋转, 矿石与钢球在一起搅拌, 矿石就破碎成较小的颗粒。

设有一种铜矿, 以稳定的速率 Q (lb_m/h) 加入球磨内, 破碎后的矿石以同样的速率卸出, 在起始时间 $t=0$, 磨内矿物总质量为 M (lb_m)。再假设规定 10 种颗粒尺寸范围, x_1 为第一种 (最后大的) 尺寸范围颗粒的质量分率, x_{10} 为最后一种 (最小的一种) 尺寸范围颗粒的质量分率。

(a) 写出磨机内矿石总质量的微分衡算式, 并以此证明 M 不随时间而变。

(a) 设破碎成第 i 种尺寸范围颗粒的速率为

$$r_i (\text{lb}_m/\text{s}) = k_i m_i$$

式中 m_i 为这种范围的颗粒质量, 再假设是在很短的时间间隔内破碎成第 i 种尺寸范围的颗粒, i 范围的颗粒破碎成 j 范围颗粒的分率为 b_{ij} 。设整个磨内颗粒大小分布均匀并与产物的相同, 令 x_{ij} 等于进料中与第 i 种尺寸范围相符的颗粒质量分率。

证明磨机产生的第*j*种尺寸范围的质量衡算式重排后为

$$\frac{dx_j}{dx} = \frac{Q}{M}(x_{i-1} - x_i) - k_j x_i + \sum_{i=1}^{j-1} k_i x_i b_{ij}$$

4. 城市人口为*P*(人)。六月份的平均出生率为 R_b (出生数/天), 平均死亡率为 R_d (死亡数/天)。平均每天有 $R_{进}$ 进入迁入城市, $R_{出}$ 迁出城市。

(a) 将 $P(t)$ 作为连续函数, R_b 、 R_d 、 $R_{进}$ 、 $R_{出}$ 为稳定的速率, 写出该城市的微分人口衡算式。

(b) 如果6月1日的人口为125000, 6月份中平均每天的出生数、死亡数、迁人数、迁出数分别为30、20、125、110, 将衡算式积分, 计算6月30日的人口数。(见例11-1-2)

5. 甲醇自贮槽卸出速率随时间作直线增加。在某个时刻, 槽内有750lb_m液体, 平均卸出率为50lb_m/h。48小时后, 平均卸出率增大到74lb_m/h。周期地以平均速率90lb_m/h将甲醇补充加入贮槽。

(a) 推出表示平均卸出率 $q_w(t)$ (lb_m/h) 的表达式, 令 $t_0 = 0$ 表示当 $q_w = 50$ lb_m/h时的时间。

(b) 写出贮槽内甲醇的微分衡算式。

(c) 将衡算式积分, 算出当卸出率为50lb_m/h后的一星期, 贮槽内甲醇的质量。

(d) 计算贮槽卸空的时间。

6. 水以变化的流率加入300升贮罐内。当排水管上的阀门打开时, 水流出的速率与罐内的水位、因此也就与罐内水量*V*成正比。流入罐内的水流率慢慢加大, 随着液面上升, 直到水加入速率稳定在60l/min, 液面刚好达到罐顶但不外溢。加水速率突然降到20.0l/min。

(a) 写出关联排水速率*q*(l/min)和罐内水量*V*(l) 的方

程,并以此计算加水速率为20l/min时罐内水的稳态体积。

(b)推导出从加水速率降低至达到稳态的这段时间内,罐内水量的微分衡算式。应用此式证明分题(a)中算出的 V 的稳态值。

(c)证明此方程的解为 $V(t) = 100 + 200e^{-0.00200(t-\tau)}$ 。然后用此结果计算稳态体积减少1%所需的时间(min)。

7.有一台8ft³的压缩空气罐正在充气。充气开始时,罐上的弹性管压力计的读数为0.0,读数以稳定的速度上升,15秒钟后读数为100psi,温度恒定在72°F,大气压1atm。

(a)令 $n(t)$ 为任意时间罐内空气的磅摩尔数, q (lb-mol/s)为空气加进的速率。写出用 n 和 q 表示的罐内空气微分衡算式。

(b)计算 q ,并积分衡算式以计算2分钟后罐内氧气的摩尔数。

8. 20m³的储气罐中装有100atm甲烷。由于罐有泄漏,压力开始下降。泄漏速率开始很大,然后稳定下降,并可大致用下式表示:

$$q(\text{kmol/h}) = 0.200\exp(-1.84 \times 10^{-5}t)$$

式中 t (h)为气体开始泄漏算起的时间,罐内气体的温度保持28℃不变。

(a)令 u 为甲烷量(kmol),写出罐内气体的微分衡算式。

(b)将衡算式积分,用所得结果计算两星期后罐内的压力,设气体为理想气体。

9.*有一个体积可变的气体贮罐,以稳定的流率540m³/h充入天然气。贮罐排气的速率 Q_e 在一天中没有规律,有时大

有时小,每10分钟记录一次。有一天上午8点,所贮气体的体积为 $3.00 \times 10^3 \text{ m}^3$ 。在以后的4小时中排气速率的数据如下:

开始的时间	$Q_u (\text{m}^3/\text{min})$
8 : 00	11.4, 11.9, 12.1, 11.8, 11.5, 11.3
9 : 00	11.4, 11.1, 10.6, 10.8, 10.4, 10.2
10 : 00	10.2, 9.8, 9.4, 9.5, 9.3, 9.4
11 : 00	9.5, 9.3, 9.6, 9.6, 9.4, 9.9
12 : 00	9.8

输入气、贮存气、输出气的温度和压力均相等,且在所给的时间间隔内几乎不变。

(a) 写出贮罐内气体的微分衡算式,并证明积分后可得下式:

$$V(t) = 3.00 \times 10^3 + 9.00t - \int_0^t Q_u dt$$

式中 $t(\text{min})$ 为从上午8点起计的时间, V 为此时所贮气体的体积。

(b) 用图解积分法计算中午贮气的体积。

(c) 编一个计算中午时贮罐体积的计算机程序,并上机运算。用辛普生法则(附录A-3)算积分值。

10. 有一家小型药厂的生产管理成员了解到两个月来对于PRG的需求量正在下降。自从工厂经理在每周一次的讨论生产会议上要将这种销路不好的产品抛售时,管理人员决定很快停止这种产品的生产。在决定的那天PRG的库存量为18000kg,管理人员根据指示,将下面六周需求量逐周预计如下:

周	1	2	3	4	5	6
需求量 $D(\text{kg}/\text{周})$	2385	1890	1508	1196	950	755

(a)用半对数图画出预计的需求量,以推导出表内这段时间内, D 与 t (周)之间的关系式。

(b)写出PRG库存量 $I(\text{kg})$ 的微分衡算式,并加以积分找出 I 与 t 之间的关系。

(c)如果需求量按下面那六周的预计趋势继续下去,最后有多少PRG要报废?

11.有一完全混合的容器,盛有200kg饱和硝酸钠水溶液(9.00kg溶解的 $\text{NaNO}_3/100\text{kgH}_2\text{O}$)。纯水的加入量为100kg/min,溶液放出的速率为100kg/min。

(a)写出容器内物料总质量(m)的衡算式,并将其积分,以导出 $m(t)$ 的表达式。其中 $t(\text{min})$ 为从起动算起的时间。

(b)写出容器中硝酸钠的衡算式,并将其积分,计算5分钟后容器中 NaNO_3 的质量分率和在这段时间间隔内,原先在容器中的 NaNO_3 被排走的百分数。(见例11-2-1)

12.为一个大型实验室设计了一套排气系统,实验室的容积为1100 m^3 。排气(空气)的体积流率为700 m^3/min (22 $^\circ\text{C}$ 、1 atm),这些数据也可取室内空气的温度、压力之下的数据。有一台实验室反应器,封闭垫破损时向室内放出1.5mol SO_2 ,室内 SO_2 的摩尔分率超过对健康有害的指标(10^{-6})。

(a)假如反应器在时间 $t=0$ 时密封垫破损,瞬时的 SO_2 放出量最大。如果空气流通足以使室内空气在空间上均匀一致,令 n =室内空气总摩尔数, $x=\text{SO}_2$ 的摩尔分率,写出 SO_2 的微

分衡算式。(见例11-2-1)

(b) 将衡算式积分, 计算(i)封垫破损2分钟后室内 SO_2 的浓度(mol/l), (ii)室内 SO_2 浓度达到安全水平所需的时间。

13. 某示踪剂用于表示连续搅拌槽中混合效率的特征。进、出混合器的水流率为 $Q(\text{ft}^3/\text{min})$, 混合器装有几块折流板, 操作几年以后, 这些板上沉积了污垢, 所以槽的有效容积 $V(\text{ft}^3)$ 就不知道了。在时间 $t = 0$ 时, $m_0(\text{lb})$ 示踪剂注入槽内, 在输出流股中测得的示踪剂的浓度为 $C(\text{lb}_m/\text{ft}^3)$, 注入得很快, 可以认为在 $t = 0$ 时全部示踪剂已经在槽内了。

(a) 设槽内物料完全混合, 写出用 V 、 C 、 Q 表示的槽内示踪剂的微分衡算式。(提示: m_0 不应出现在衡算式中)

(b) 积分衡算式, 以证明 $C(t) = \frac{m_0}{V} e^{-Q/V t}$

(c) 设通过混合器的流率 $Q = 30\text{ft}^3/\text{min}$, 且得到下列数据:

从注入开始的时间 $t(\text{min})$	1	2	3	4
输出物中示踪浓度 $C \times 10^6 (\text{lb}_m/\text{ft}^3)$	0.223	0.050	0.011	0.0025

(即当 $t = 1\text{min}$, $C = 0.233 \times 10^{-6} \text{lb}_m/\text{ft}^3$)。用作图法表示这台混合槽起着理想混合器的使用, 并计算有效容积 $V(\text{ft}^3)$ 。

14. 一个 40ft^3 的氧气帐, 起初装有 68°F 、 14.7psi 的空气。当 $t = 0$, 一种含 35% (体积) O_2 和 65% N_2 的混合气于 68°F 、 1.3psi 加入氧气帐, 速率为 $60\text{ft}^3/\text{min}$, 从氧气帐放出的气体为 68°F 、 14.7psi 。

(a) 计算氧气帐内起始时的空气摩尔数和气体加入的速率 (lb-mol/min)。另外, 如果氧气帐内气体的摩尔数保持恒

定, 计算出口气体的摩尔流率。

(b) 设帐内气体均匀一致, 写出任意时间帐内 O_2 摩尔数的微分衡算式。

(c) 积分衡算式, 算出帐内 O_2 的摩尔分率达到 0.3 所需的时间。

15. 二氧化氮在 300°C 分解, $2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$, 反应速率正比于 NO_2 浓度的平方:

$$r_D(\text{molNO}_2/\text{cm}^3 \cdot \text{s}) = 755(C_{\text{NO}_2})^2$$

式中 $C_{\text{NO}_2}(\text{mol}/\text{cm}^3)$ 为 NO_2 的浓度。当 $t=0$ 时, 在间歇式反应器内装有 330°C 、 0.75bar (绝对) 纯 NO_2 。

(a) 当 $t=0$, 反应器内 NO_2 的浓度 $C_0(\text{mol}/\text{cm}^3)$ 有多大?

(b) 写出 NO_2 的微分衡算式, 并将其积分, 以导出 $C_{\text{NO}_2}(t)$ 的表达式。(见例 11-2-2)

(c) 计算 NO_2 转化率达到 90% 时所需的时间。

16. 硫酰氯的气相分解反应为 $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$, 反应在等温、定容积 V 的间歇式反应器内进行。 SO_2Cl_2 的分解速率可以认为符合一级反应速率定律:

$$r_s(\text{mol}/\text{l} \cdot \text{min}) = kC_s$$

式中 $C_s(\text{mol}/\text{l})$ 为 SO_2Cl_2 的浓度。初始反应物浓度为 C_{s0} 。

(a) 写出 SO_2Cl_2 的物料衡算式, 并将其积分, 以导出表达式

$$C_s = C_{s0}e^{-kt} \quad (\text{见例 11-2-2})$$

(b) 测定了几个反应时间的 SO_2Cl_2 浓度, 结果如下:

$t(\text{min})$	4.0	20.2	40.0	60.0	120.0	180.0
$C_s(\text{mol}/\text{l})$	0.0158	0.0152	0.0144	0.0136	0.0118	0.0109

应用这些数据，用作图法证明上面提到的速率定律，并确定速率常数 k 。(指明它的数值和单位。)

17*. 光气(COCl_2)由 CO 和 Cl_2 在活性炭存在下反应生成： $\text{CO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{COCl}_2$ ，当 30.6°C 有1g活性炭存在下，光气的生成速率为

$$R_f (\text{mol/min}) = \frac{8.75 C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2}}{(1 + 58.6 C_{\text{Cl}_2} + 34.3 C_{\text{COCl}_2})^2}$$

式中 C 为浓度(mol/l)

(a) 设当 $t=0$ ，加到间歇反应器的原料由50mol% CO 和 50mol% Cl_2 组成，即每种反应物浓度为 C_0 (mol/l)。如 $C_{\text{COCl}_2}(t)$ 为在任意时间 t 光气的浓度，推导用 C_0 和 C_{COCl_2} 表示 C_{CO} 与 C_{Cl_2} 间的关系。

(b) 写出光气的微分衡算式，并证明可简化为：

$$\frac{dC_{\text{COCl}_2}}{dt} = \frac{8.75 (C_0 - C_{\text{COCl}_2})^2}{V (1 + 58.6 C_{\text{Cl}_2} + 34.3 C_{\text{COCl}_2})^2}$$

式中 V 为间歇反应器容积。

(c) 设反应在容积为3 l的反应器内进行，温度为 30.6°C ，反应器内有1g活性炭，开始时使用等摩尔量的 CO 和 Cl_2 ，总压为1atm。设气体为理想气体，首先计算 C_0 ，然后将衡算式积分，计算 CO 转化率为75%时所需要的时间。编制计算机程序，计算积分限之间并包括积分限在内的51个等间距点的被积函数值，然后用辛普生法则(附录A-3)计算积分值。忽略活性炭所占的体积。

18. 某放射性同位素的蜕变速率正比于它的总量，如同位素的浓度为 C (mg/l)，则其蜕化速率为

* 计算机题

$$r_c \left(\frac{\text{mg}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right) = kC$$

(a) 设浓度为 C_0 (mg/l) 的放射性同位素置于容积为 V (l) 的密封容器内。写出容器内同位素的衡算式, 并将其积分, 以证明同位素的半衰期 $t_{1/2}$ 等于 $\ln 2/k$ 。(半衰期即同位素浓度降至其起初浓度一半所需的时间)

(b) ^{256}Mn 的半衰期为 2.6 小时。一批这种同位素装在一个贮存器中, 用于放射性示踪实验。经放射安全局估算活性 (与同位素浓度成正比) 一定要降到原来的 1%, 同位素溶液才能废弃。问这需要多长时间?

19. 含 CO_2 的气体在带搅拌的间歇吸收器中与水接触。 CO_2 和 H_2O 中的平衡溶解度由亨利定律 (7-4b 节) 决定:

$$C_A = p_A/H$$

式中, C (mol/cm^3) = CO_2 在溶液中的浓度

p_A (atm) = 气相中 CO_2 的分压

H = 亨利定律常数

CO_2 的吸收速率 (即每单位气液接触表面, CO_2 从气体转移到液体的速率) 由下式表示

$$r_c (\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}) = k(C^* - C_A)$$

式中, C_A = 液体中 CO_2 的实际浓度

C_A^* = 与气相中 CO_2 相平衡的 CO_2 浓度 ($C_A^* = p_A/H$)

气相的总压为 P (atm), 含有 y ($\text{mol CO}_2/\text{mol 气体}$), 液相起初有 V 升纯水。液相的搅拌充分, 组成均匀, CO_2 吸收量低得可以认为在整个过程 P 、 V 、 y 均不变。

(a) 写出液相中 CO_2 的微分衡算式, 将其积分, 以导出下列关系式:

$$C_A(t) = C_A^* (1 - e^{-kSt/V})$$

其中 S = 气液界面积。

(b) 设体系压力为20atm, 液体体积为5l, 吸收器直径为10cm, 气体含 CO_2 30% (体积), 亨利定律常数为 9.23atm/(mol/l), 吸收常数 k 等于0.020cm/s。计算 C_i 达到 0.62mol/l所需的时间(设气相性质基本上保持不变)

20. 液体混合物含70mol%正戊烷和30mol%正己烷, 在半间歇蒸发器中气化。液体和蒸气中 C_5H_{12} 的摩尔分率, 即 x 和 y 平衡关系为

$$y = \frac{ax}{a+b}$$

(a) 当 $x=1$, y 应等于多少? (思考一下这些量的定义) 用此答案导出 a 与 b 间的关系。

(b) 用拉乌尔定律(式7-4-1)和安托因方程(表7-1-1)计算: 与体系初始温度为46℃的70mol%戊烷-30mol%己烷混合物相平衡的气相中戊烷的摩尔分率。然后计算 x - y 关系式中的系数 a 、 b 。

(c) 推导出一个关联留在釜中的液体量 L 和此液体中 C_5H_{12} 摩尔分率 x_f 的方程, 设 a 、 b 值不随时间而变, 气相和液相相互之间总处于平衡。(见例11-2-3)

(d) 计算75%液体被蒸发时的 x_f 。(用图解法或象牛顿法则一类的试差法, 见附录A-2。)

21. 1夸脱(=1.44升)水, 温度为62°F, 置于电炉上4分钟沸腾。

(a) 写出水的能量衡算式, 忽略加热过程中可能产生的气化。(见例11-3-1)

(b) 设热量以恒速加于水, 问此加热速度多大(Btu/min)?

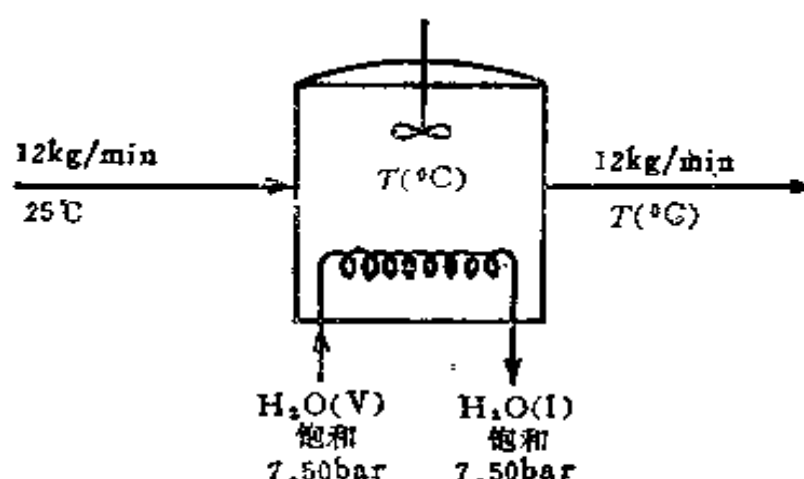
22. 用电热盘管加热密闭绝热容器中的20kg水。水的初温为25℃，盘管稳定地以2kW功率供给容器及容器内物料。

(a) 写出水的微分能量衡算式，设盘管供给的能量有97%用于加热水。（见例11-3-1）

(b) 将衡算式积分，以导出表示水温与时间之间的关系。

(c) 水达到正常沸点需要多长时间？

23. 蒸汽盘管浸于带搅拌的加热罐内。7.5bar的饱和蒸汽在盘管内冷凝，冷凝液于饱和温度排出。一种热容为2.30 kJ/kg·℃的溶剂，以稳定的流率12.0 kg/min于25℃加入罐内，热溶剂以同样流率出来。开始时在罐内装有760 kg、25℃的溶剂，这时蒸汽和溶剂开始流过。



蒸汽盘管传热给溶剂的速率由下式表示：

$$Q(\text{Btu/min}) = h(T_{\text{蒸汽}} - T)$$

式中 h 等于11.5 kJ/min·℃。罐内搅拌良好，所以罐内物料的温度完全一致并等于出口温度。

(a) 写出罐内物料的微分能量衡算式。

(b) 将衡算式简化，导出稳态的出口温度。

(c) 将衡算式积分，计算将溶剂加热至50℃所需的时间。

(见例11-3-2)

24. 一块 $2\text{cm} \times 3\text{cm} \times 10\text{cm}$ 的铁挡板, 温度为 95°C , 落入一桶 25°C 的水中。桶相当大, 以致在挡板冷却时, 水的温升可以忽略。挡板传热给水的速率由下式表示:

$$Q(\text{J}/\text{min}) = UA(T_b - T_w)$$

式中, $U = 0.050\text{J}/\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$, 即传热系数

$A(\text{cm}^2)$ 为挡板的外露表面积

T_b 、 T_w 分别为挡板的表面温度和水温

挡板的热容为 $0.46\text{J}/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ 。写出挡板的能量衡算式, 并将其积分, 求挡板冷却至 30°C 所需的时间, 设铁的导热非常良好, 可认为整个挡板的温度很均匀, 等于 T_b 。

25. 用蒸汽散热器加热房间。3bar 饱和蒸汽在散热器内冷凝, 于饱和温度以液体排出。房间的尺寸为 $4\text{m} \times 5\text{m} \times 3\text{m}$ 。房间向外界散热的速率为

$$Q_s(\text{kJ}/\text{h}) = 30.0(T - T_0)$$

式中 $T(^{\circ}\text{C})$ 为室温, T_0 为外界温度, $T_0 = 0$ 。在散热器开始使用时, 室温为 10°C 。

(a) 写出 $m_s(\text{kg}/\text{h})$ 为散热器内蒸汽冷凝的速率, $n(\text{kmol})$ 为室内空气量。写出室内空气的微分能量衡算式 (计算时可设 n 仍为初始值不变), 并计算所有系数的值。空气的热容不变, 等于 $29.1\text{J}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}$ 。

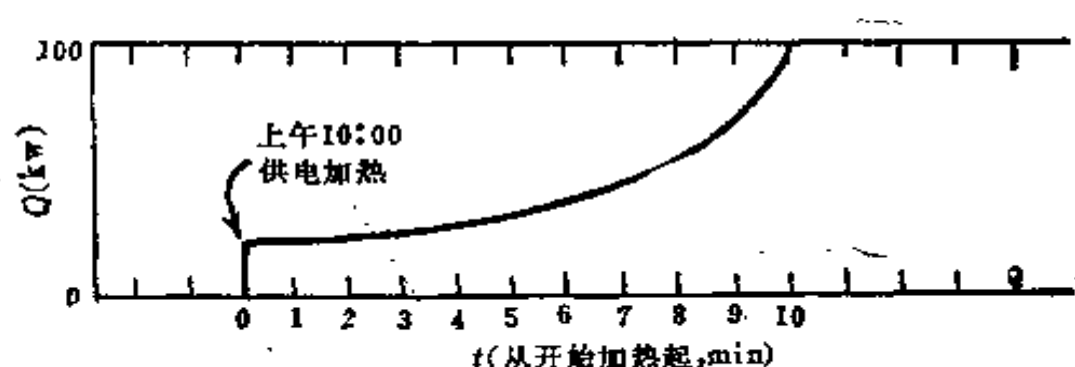
(b) 写出室内空气的稳态能量衡算式, 并以此计算室温稳定在 24°C 所需的蒸汽流率。

(c) 将此不稳定衡算式积分, 计算温度达到 23°C 所需的时间。[用分题 (b) 算得的蒸汽流率]

26. 浸没式电加热器将液体的温度在 20 分钟内由 20°C 升至 60°C 。液体和容器的质量为 250kg , 体系的平均热容为 4.00

$\text{kJ}/\text{K}^{\circ}\text{C}\cdot\text{g}$ 。液体在 85°C 迅速分解。

上午10点一批液体倒入容器，操作人员接通电热器后暂时离去了。10分钟后他的工长走过来，看到长条记录纸上的功率输入曲线是这样的：



工长立即关掉电热器，并对操作者作几点指示。

(a) 计算所需的稳态输入功率 kW ，忽略容器的能量损失。

(b) 列出并积分体系的能量衡算式(积分可用图解法或辛普生数值法)，计算电热器关掉时的体系温度。计算时用记录仪图上所得的下列数据：

$t(\text{s})$	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
$Q(\text{kW})$	33	33	34	35	37	39	41	44	47	50	54

$t(\text{s})$	330	360	390	420	450	480	510	540	570	600
$Q(\text{kW})$	58	62	66	70	75	80	85	90	95	100

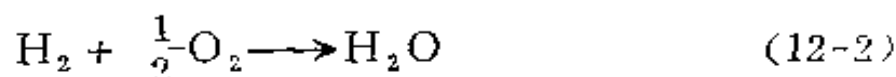
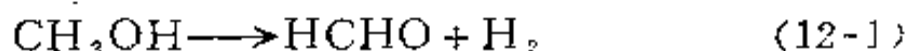
(c) 假若电热器不关掉， Q 按 $10\text{ kW}/\text{min}$ 的速率继续线性地上升，什么时候会出现事故？

第四部分 实例研究

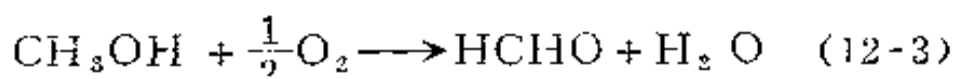
第十二章 甲醛的生产

全世界的甲醛年产量估计约八百万吨，大部分用于制造硬质塑料物品，如电话机和碟子。甲醛也用作制造缓释氮肥、染料、化妆品、爆炸物的原料。

甲醛主要由甲醇在固定床内，以稳态银或铁-钼的氧化物作催化剂进行反应而制得。制造过程中依次进行两个反应：



如果反应(12-1)中生成的氢，全部在反应(12-2)中消耗完，则总的计量式为：



过程介绍

新鲜甲醇与循环甲醇混合后加入汽化器，汽化器的操作压力为1atm。外界空气被吸入鼓风机后增压至76cmH₂O；空气通过分布器鼓泡进入汽化器，离汽化器的空气被甲醇饱

和。然后将甲醇与空气的混合物预热至145℃。

4.1bar饱和水蒸气定量加入空气-甲醇流股内,将这种混合物料加入反应器。空气和水蒸气的加料速率由规定的空气、甲醇比和水蒸气、甲醇比所确定。在规定甲醇、空气比时,主要应考虑到在1atm时空气中含6.7~36.5%(体积)甲醇,有造成剧烈爆炸的危险。

原料气进入反应器后,通过催化剂床层,床层为直径0.5~3mm的纯银晶体,填充高度约为3cm,堆在不锈钢丝网上。水蒸气、甲醇比例固定,以便使床层温度保持在600℃。反应器可以认为是绝热的。

离反应器的气体直接进入废热锅炉,冷至145℃。在废热锅炉中,将3.1bar的饱和液体水加热,产生3.1bar的饱和蒸汽。气体进一步冷却到比它露点100℃稍高的温度,进入吸收塔,在塔内甲醇和甲醛被水吸收。吸收塔顶加入30℃纯水。根据法规,出吸收塔的气体每百万份总放空气中含甲醛量不应超过200份(体积)。液体流股从两个位置自塔内引出,在换热器中冷却,在较高的入口循环回塔。

吸收塔底引出的水溶液进入蒸馏塔。最终的产品溶液从蒸馏塔底的再沸器引出,纯甲醇作为塔顶馏出物被冷凝,一部分冷凝液回到塔顶(回流),其余的循环到反应器。蒸馏塔,再沸器和冷凝器于约1atm操作。

所建的工厂每年要生产 36×10^8 吨甲醛溶液。按照其它工厂的经验,每个日历年度可以有350个操作日。产品溶液的分析规格应是甲醛37wt%,甲醇小于1wt%,其余为水。反应器进料中甲醇、空气比为342:58(摩尔比)。别的工厂的数据说明按照规定的过程条件,进反应器甲醇的转化率为70%,出反应器的产物中有5%(体积)氢。出吸塔的气体为27℃,被水

饱和,出吸收塔的液体为 88°C 。过程中所用的冷却水为 30°C 。为了减少换热器的换热面积,冷却水的温升限制在 15°C 。回塔的馏出物与循环回反应器的馏出物之比(回流比)为2.5。设外界条件为 27°C 和 1atm 。

物性数据

产品溶液的比重: 1.11

产品溶液的热容: $0.8\text{cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$

甲醛气在水中或醇水溶液中 25°C 的溶解热: $-15\text{kcal/molHCHO(气)}$

甲醇-水-甲醛体系的相平衡数据示于图12-1和图12-2。这两张图三角坐标上所标的是这三种组分的液相重量百分数。图12-1中标有数值的曲线,标的是 1atm 时的平衡气相组成,图12-2上的曲线则是相应的平衡温度。

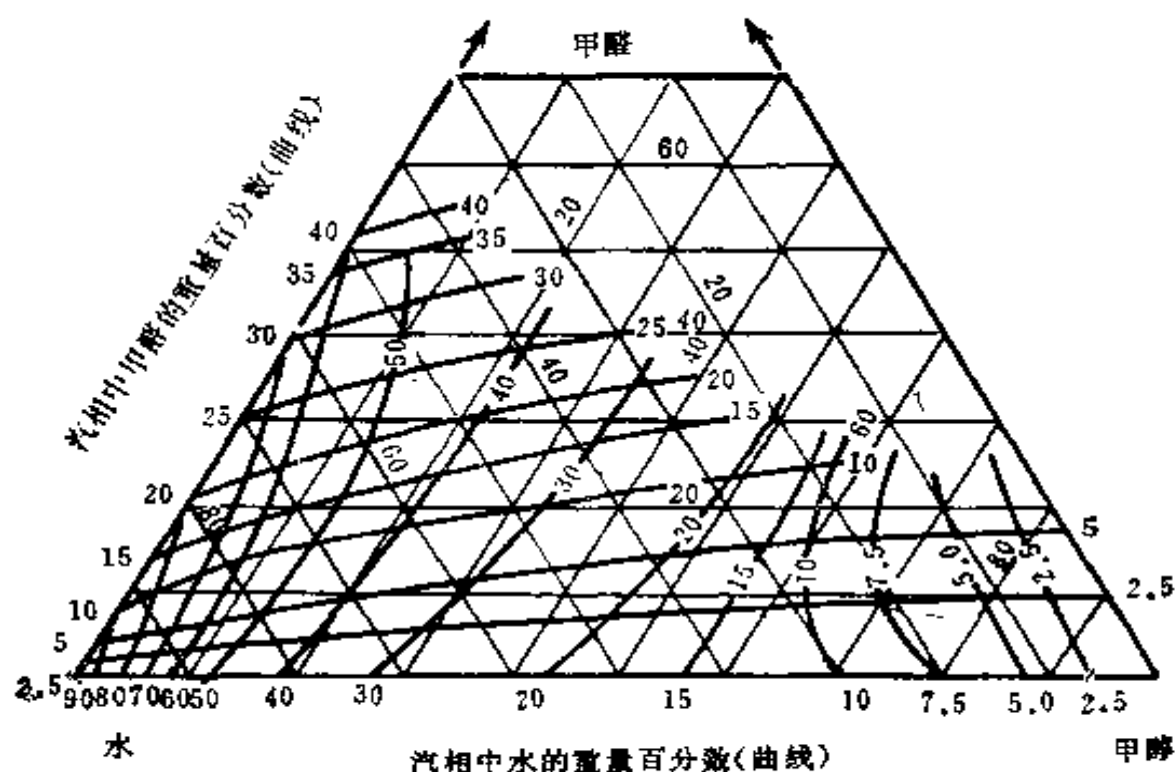


图12-1 甲醇-水-甲醛体系于 1atm 的气液平衡

三角坐标为液相中的重量百分数，曲线为气相中的重量百分数。

现在来举一个应用这些图的例子。含 CH_3OH 50wt%， H_2O 30%， HCHO 20%的混合液体在1atm与含 H_2O 18%， HCHO 8%， CH_3OH 74%的蒸气在80℃达到平衡。

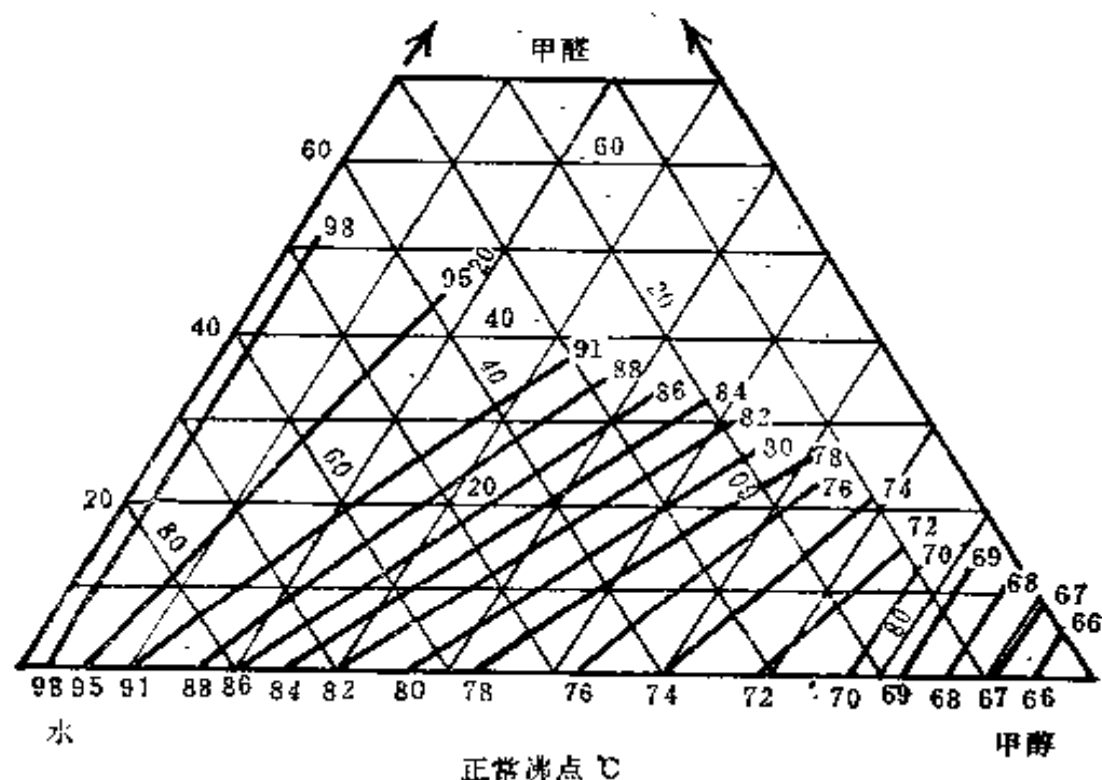


图12-2甲醇-水-甲醛体系的正常沸点

三角坐标为液相中的重量百分数

要对此过程作出经济评价，得回答下列问题。

问题

1. 全世界的甲醛产量为多少kg/h?
2. 画出详细的流程图，标出已知的组成、流率、温度。用此图引导计算，在完成实例研究后画最终的流程图时，也以此图作为依据。
3. 确定甲醇加到过程中时的进料速率(kg/h)，忽略可能

在吸收塔放空气中有微量甲醛和甲醇。

4. 本过程甲醇的转化百分数是多少？

5. 甲醇循环至反应器的流率多大？

6. 空气流率规定后，混合气组成是否在爆炸限以外？

7. 空气进反应器的流率多大？用(a) kmol/h , (b) 标准立方米/分表示。

8. 汽化器应在什么温度操作？

9. 由于甲醇的溶解度很高，吸收塔的放空气体中基本上没有甲醇。设甲醛符合排放标准，确定此流股中水和甲醛的流率。

10. 水加入吸收塔流量多大？随着水流量加大，吸收塔的尺寸可能增大，那末为什么要把水的流量限制在这个数量？（提示：考虑加到吸收塔水的最终去向。）

11. 如果离塔的液体是饱和的，不先加以冷却能不能再吸收一些甲醇和甲醛？加以说明。

12. 离再沸器的液相和气相流股处于平衡，每个流股的温度和气相流股的组成该如何？

13. 能不能根据已有的平衡数据，直接确定离反应器气体的露点？试将由拉乌尔定律算得的该气体露点与实测值 $\sim 100^\circ\text{C}$ 对比。此溶液的性质是否符合拉乌尔定律？加以说明。（见第七章第33题）

14. 观察工艺流程图并仔细加以叙述，逐个标明公用消耗单位。（即所需的蒸汽、冷却水、电力。）

15. 确定鼓风机所需的最小能量（马力），如果鼓风机的效率为40%，问题的答案该如何？

16. 废热锅炉的目的是什么？实际上反应器是与废热锅炉一起装在一套装置中的，试说明理由。

17. 反应(12-1)、(12-2)、(12-3)的标准反应热是多少?

18. 水蒸气加入反应器的流率多大? 如果没有水蒸气 加入过程, 出反应器的物料温度应如何? 水蒸气加入反应器起什么作用?

19. 反应(12-1)所产生的氢被反应(12-2)消耗的分率是多大? 假如反应(12-2)进行得很完全, 以致在其产物中没有氢气了。水蒸气加入量应多大? 如果反应(12-2)被完全抑制, 则此过程需如何改变?

20. 废热锅炉的蒸汽产生量多大?

21. 增加反应器内的停留时间, 转化率增大, 那末反应器的长度为什么只能3cm? (提示: 产生不需要的副反应的可能性)这样小的反应器, 在传热方面会有什么问题?

22. 设外界空气和库存甲醇均为25℃, 应供应汽化器多少热量? 如果废热锅炉所产生的蒸汽有一部分可供汽化器用, 估算所需蒸汽的流率。

23. 废热锅炉与吸收塔间的换热器, 需要的冷却水流率多大?

24. 两台换热器在冷却吸收塔循环液时, 应取走多少热量? 为什么要取走热量?

25. 进再沸器的液体, 进冷凝器的蒸气, 出冷凝器的液体和出再沸器的蒸气和液体可看作是饱和的。锅炉应加给过程的热量是多少?

26. 能不能将现有的冷却水用于蒸馏塔顶蒸气的冷凝? 解释之。

供研究的附加题

27. 估算原料的总价值, 并与37% 甲醛溶液的现行售价对比。参考文献为*Oil, Paint and Drug Reporter*(油脂、油漆

和药物通讯。)

28. 确定工业用甲醇的来源。参考文献为Kir & Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology* (柯克与奥斯默合著《化学工艺大全》)

29. 估算过程操作所需的公用项目费用。

30. 建议一种耗能操作与产能操作联结在一起的安排方案，目的在于降低工厂的操作费用。

第十三章 从发电厂烟道气中除去SO₂*

许多关于世界能源储备的报道说明,煤是今后几十年最丰富实用的能源。随着煤的用量增加,出现两个迫切需要解决的问题:一个是由于经济 and 环境保护的原因,开采费用增大了,另一个是燃烧时排放的空气污染物比较多。从烧煤的炉子中出来的烟道气中含有大量的粉煤灰(即很细的没有燃烧的炭粒子)和灰分,另外,大多数煤还含有相当多的硫,燃烧后生成二氧化硫,是一种有害的污染物。在这章实例研究中,我们要探讨如何来减少烧煤发电厂锅炉所排放的污染物。

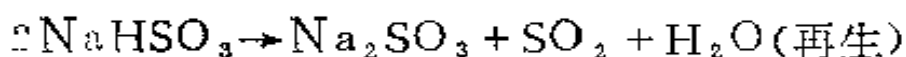
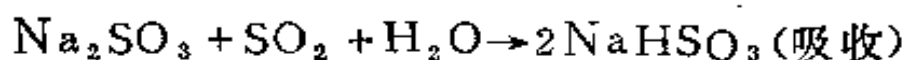
燃烧炉排放二氧化硫(SO₂)应符合环境保护局(EPA)于1971年8月17日公布的规定,即每10⁶Btu(入炉燃料的燃烧值)的SO₂量应低于1.2lb_m。当煤的含硫量比较高时,要在煤燃烧前脱硫或燃烧生成的气体排入大气前脱SO₂,才能符合排放要求。近来烟气脱SO₂的技术比起煤脱硫的技术有较大的进展,大量的烟气脱硫方法已达到不同程度工业应用的规模。

脱二氧化硫方法,按照脱SO₂用的脱硫剂是否可以重复使用**分为再生法和废弃法。再生法有两个主要步骤:用分离剂脱除烟道气中SO₂,再将SO₂与分离剂分开。这种方法的一个例子是韦尔曼-路德法(Wellman-Lord Process),即

* 本章由美国环境保护局的诺尔曼·卡伯隆撰写。

** 脱硫方法也可按回收的硫能否作为销售产品分类。

用 Na_2SO_3 溶液吸收 SO_2 生成 NaHSO_3 ，然后将 NaHSO_3 溶液部分气化以释放出 SO_2 ，此法的 Na_2SO_3 溶液经再生，重新用作吸收剂。



废弃法是用一种分离剂除去 SO_2 后，将 SO_2 和分离剂一起废弃掉的方法。湿石灰石洗气法是工业上采用的废弃法中最先进的一种，这种方法的几种变形也得到了发展，其中之一将在本章中详细讨论。这种脱 SO_2 过程中的一部分操作比较困难，特别是在此过程装置的表面会形成固体沉积物。参加本实例研究的人在学习寻找方法的难点时会感到很有兴趣，并能在评价近期脱 SO_2 方法的文章的同时，讨论如何解决这些问题。这类文章发表在*Chemical Engineering Progress*，(化工进展)、*Environmental Science and Technology* (环境科学和工艺)以及其它的一些技术杂志上。

湿石灰石注入锅炉方法的介绍

所介绍的工厂发电量为500MW。流率、组成、物料流股条件和其它一些细节都是同类装置中具有代表性的。此种烟道气脱 SO_2 法的关键步骤是 SO_2 与 CaO 、 O_2 反应生成 CaSO_4 ，这是一种不溶性的稳定化合物。过程中有四个主要部分要加以说明：煤-石灰石-烟道气流股，洗气水，冷却-加热水回路，蒸汽发生回路。

煤的组成变化较大，但一般可归结成表13-1所示的数据。煤燃烧时，煤中的硫反应生成 SO_2 和极少量 SO_3 。煤中灰分的85%从烟道气带走成为飞灰，氮以 N_2 的形式排走，燃料中的碳、氢、硫完全氧化成 CO_2 、 H_2O 、 SO_2 。

磨细的石灰石(其组成见表13-2)直接注入锅炉后进行完

全煅烧反应*：



表13-1煤的性质

1.组成(元素分析)	
组成	干基wt%
灰分	7.2
硫	3.5
氢	5.0
碳	76.2
氮	1.6
氧	7.5
水分	4.58 lbm H ₂ O / 100 lbm 湿煤

2.热容

干煤 $C_p = 0.25 \text{ Btu} / \text{lbm} \cdot ^\circ\text{F}$

灰分和熔渣 $C_p = 0.22 \text{ Btu} / \text{lbm} \cdot ^\circ\text{F}$

3.煤的热值1700Btu/lbm 碳

表13-2石灰石性质

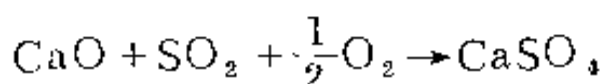
1.组成	
组 分	干基wt%
CaCO ₃	91.8
惰性物	8.2

2.惰性物热容

$$C_p(\text{Btu} / \text{lbm} \cdot ^\circ\text{F}) = 0.180 + 6.00 \times 10^{-5} T(^{\circ}\text{F})$$

*直接注入石灰石的方法是本实例研究中的介绍的操作方法，但实标上常用的是将烟道气与石灰石浆液在外部洗气塔中接触的方法。

约有25%的石灰(CaO)进一步反应:



按生成的SO₂完全反应计,石灰石给炉子的加料量过量10%。石灰石和煤均于77°F进炉。含15%石灰石惰性物和煤的灰分的溶渣流股于890°F离炉。

110°F、相对湿度30%的空气在预热器中升温至610°F,热空气进入炉内。空气量以煤完全燃烧计过量40%。

由锅炉出来含飞灰、CaO、悬浮状固体CaSO₄的气体,在空气预热器中冷却,分别进入三个系列,每系列的气体进一步冷至177°F,并进入洗气塔,与含有CaO和CaSO₄的水浆接触。二氧化硫被浆液吸收,与CaO反应。离洗气塔的气体中含10%SO₂和锅炉产生飞灰量的1%。洗气塔出来的气体为120°F,被水饱和,经加热并与其它系列来的气体流股混合。生成的混合气送至鼓风机,压力由13.3psi增至14.8psi,然后通过烟囱排入大气。

进洗气塔的液体进料为117°F,含有10.00wt%固体,进料量是每磅进料气体有6.12磅液体。洗气塔的液体出料于120°F送至贮槽,与新鲜补充水和沉降池来的循环水混合。从贮槽出来的一股物料作为液体进料循环回洗气塔,另一股则用泵送到沉降池以除去固体。

这个工厂发电时,在蒸汽产生和利用方面与大多数动力循环相同。蒸汽由锅炉产生,离开锅炉后经1400°F、2700psi过热。被透平膨胀后压力和温度分别降至5psi和200°F。低压蒸汽在恒压下冷凝,并等温地用泵送至锅炉的入口管。

进洗气塔气体的冷却水温为148°F。所得的热水用于离洗气塔气体的再加热。

电力公司打算在一家发电厂加一套 SO_2 洗气塔，要求对这种脱 SO_2 方法作出初步评价。在解决下列这些问题时，可以忽略炉子中生成的 SO_3 ，并假设 CaSO_4 和 CaO 是洗气塔使用的浆液中仅有的两种含钙化合物。（即不计亚硫酸盐、酸式亚硫酸盐和酸式硫酸盐，这些化合物在一定程度上于实际过程中是存在的。）

问题

1. 画出过程的流程图，标出所有的过程流股。在 SO_2 洗气操作中只要详细说明一个系列。

在回答第2至第7题时，应以 $100\text{lb}_m/\text{min}$ 的入炉湿煤为基准。

2. 根据表13-1中煤的组成数据，确定干煤中除了灰分以外每种元素的摩尔流率。

3. 确定完全燃烧所需 O_2 的加料速率。

4. 如果有40%过量 O_2 进入炉内，计算：

(a) 空气的流率，单位分别用

(i) $\text{lb-mol}/\text{min}$, (ii) ft^3 (标态)/ min ,

(iii) ft^3 (工况)/ min 。

(b) 空气流股中水的摩尔流率。

5. 确定在石灰石进料中 CaCO_3 、惰性物和 H_2O 的流率。

6. 计算出炉气体中每种组分的流率。锅炉中排出的熔渣量是多少？

7. 从锅炉除去热量的速率多大？

8. 设这类锅炉操作的效率为35%，即在燃烧过程中，每放出1个单位热量，有0.35单位转变成电能。根据这个效率和规定的输出功率500MW，确定：

(a) 加煤速率(lb /h)。

(b) 空气加入速率,单位用:

(i) lb-mol/min, (ii) ft³(标态)/min。

(c) 出炉气体中各组分的流率。

9. 由于多加了石灰石, 锅炉中要多消耗多少煤?

10. 计算洗气塔的液体加入量(lb_m/h)。

11. 计算出洗气塔气体和液体的组成和摩尔流率。

12. 洗气塔出来的液体应该用多少水(新鲜水和池子来的循环水)混合, 才能使固体含量(灰分、CaO、CaSO₄) 低于10wt%。

13. 如果废料流股中全部固体基本上都在沉降池中沉淀。另外, 假定废料流股中水的一半在池子表面蒸发了, 问每分钟要有多少加仑新鲜水加入过程中?

14. 接在锅炉后面的换热器中出来的气体流股的温度多高?

15. 计算热量回收回路中水的循环量, 即冷却洗气塔进气和加热吸收塔流出液所需的水的流量。液体水在回路中可能达到的最大操作压力多大? 离洗气塔的气体, 在与它系列来的气体混合之前, 应重新加热到什么温度?

16. 发电厂锅炉的设计技术要求之一是燃煤时的过量空气量。如果烟气和熔渣的温度为890°F, 当过量空气为20%和100%, 计算从锅炉移走的热量。改变空气与煤的比, 结果会如何?

17. 初看起来, 似乎没有必要将出口气体分成三股, 只要在过程的后面重新混合一下即可。但是从洗气塔着眼, 气体通过空塔的最大容许速度为

$$v_m(\text{ft/s}) = 0.15[(\rho_L - \rho_G)/\rho_G]^{0.5}$$

式中 ρ_g 和 ρ_l 为气相和液相的密度。估计一系列、二系列、三系列操作时的最小塔径。为什么要采用三系列操作？

18.为什么出洗气塔的气体在送入烟囱前要重新加热一下？（想一想这个问题，在前面的方法介绍中没有答案。）

19.如果从锅炉取出的热量有2.5%损失到环境中，则蒸汽的产量多大？

20.如忽略蒸汽透平的动能和位能的变化，计算能输出多少兆瓦功率。

21.水蒸气冷凝器的冷却水流率是多少（设容许水温升高 25°F ）？

22.将蒸汽冷凝液从冷凝器输送到锅炉所用的泵，效率为55%（即加给泵的能量有55%转化成输送冷凝液的有效功）。忽略冷凝液流动时的摩擦损失和动能、位能的变化，供给泵的能量应为多少马力？

23.估计该厂的脱 SO_2 装置投资为2500万美元，工厂的寿命估计为25年，设每年操作7000小时，一年的操作费用，其中包括劳动力、维修、公用工程开支等估计约1050万美元，试用目前的电能价格，估计采用脱硫过程后，每千瓦电能所增高的成本。

供研究的附加题

24.电力公司反对用湿石灰石洗气法脱 SO_2 ，认为会带来比它所解决的更多的环境问题。那末这个过程到底会带来什么样的环境问题？

25.前面已经提到石灰石注入锅炉带来的许多问题是难以克服的。请对其中某些问题谈谈你的看法，并且在保留湿石灰石洗气法的特点的基础上建议一个别的工艺路线。可随

便参考各种有用的文献。

第十四章 硫酸盐制纸浆法

木材是造纸的主要原料。为了将木材碎屑转变成有用的纸制品，得将碎木屑中的许多化合物溶解于碱溶液，以便与组成木材主体的纤维素纤维分开。除去这些化合物是困难的，需要化学处理和物理加工。在本章这个实例研究中所介绍的方法是经几十年试差实验、科学研究、应用基本工程原理取得的结果。

在开始讨论硫酸盐制纸浆法之前，我们先要做几点说明，以便对后面几个加工步骤有适当的理解。早先的造纸工业只是停留在能制出质量尚为满意的纸张，采用效率较低但却很简单的方法。由于当时纸张稀缺，售价很高，对方法改进缺乏鼓励作用。但是随着越来越多造纸公司成立，纸张供应增多，这些公司就致力于提高效率，以降低成本。正是由于这种需要，演变成下面要介绍的方法。

在阅读方法介绍时，需注意到有许多降低最终产品成本的措施。特别要注意到回收和循环无用化学品，以便使蒸汽和水的消耗降到最小的方法和利用废有机物产生能量，以及分离、提纯有用的副产物等方面的问题。

过程介绍

木材的主要成分是纤维素和木质素。纤维素可分成两种，即不溶部分(α 纤维素)和碱性可溶部分(半纤维素)。木质素形成木材的结构强度，但在制造优良的纸张时，应该将它与纤维素分开并除去，这种天然形态的木质素是一种复杂的、高

度不溶性的聚合物，必须加以分解，直到它的分子量和结构特性变为可溶性的。碎木屑经化学处理能使木质素降解。由于纸张的许多性质与产品中纤维素的分子量有关，所以控制木质素的降解反应是极为重要的。

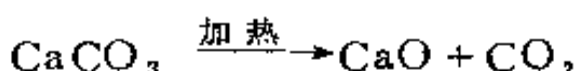
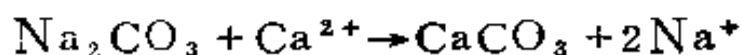
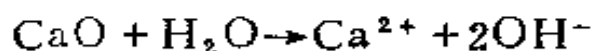
在硫酸盐制纸浆法中，每磅碎木屑与3磅称为蒸煮液的溶液混合，蒸煮液的组成如表14-1所示。所得到的混合物加入蒸煮锅，经蒸煮后木质素降解，使其可溶于碱。蒸煮过程中将碎木屑转变成纸浆，纸浆离蒸煮锅后用热水洗涤以除去废液。蒸煮锅中也会生成木质素的分解产物，以及油脂、松香酸盐类。然后将纸浆漂白增亮或直接送去造纸。

为使硫酸盐制纸浆过程更为经济，一定要从洗涤水和废煮液中回收蒸煮过程的化学物质，洗涤水和废蒸煮液混合起来叫作稀黑液，经蒸发后便成浓黑液，浓黑液送去燃烧，燃烧得到的灰分或残渣（凡是没有到烟囱中去的都属此项）中含有有价值的蒸煮化学品。黑液燃烧所产生的热量用于产生蒸汽，蒸汽供蒸发过程使用。

为使稀黑液转变成可燃烧物，要将纸浆洗涤器来的比较稀的液体在两组蒸发器中浓缩。在第一组，固体浓度由11.6%增至25%（所谓固体指的是蒸煮过程中的无机物质和木质素、纤维素降解生成的有机物。）要想从第一组蒸发器出来的浓缩液中回收有价值的非木质素副产物（松香和脂肪酸），得将这种浓缩液加入撇油槽，在槽中得到两相，一相富含粗妥尔油，另一相富含大部分蒸煮化学品。富妥尔油相从撇油槽的液面上撇去，含蒸煮化学品的水相从撇油槽放出送到第二组蒸发器，将固体含量增至65%。

从最后一台蒸发器出来的浓溶液，送到回收炉，将溶解的有机固体燃烧，产生的热量用来产生蒸汽，得到熔融苏打灰

(碳酸钠)残渣和硫化钠，将这些钠化合物溶于水成为绿液，绿液用石灰(氧化钙)处理后，苏打灰转变成苛性钠(氢氧化钠)。所用的石灰是用回转窑将碳酸钙煅烧后逐出 CO_2 而得到回收。



从撇油槽所得之粗妥尔油，含有脂肪酸和松香酸钠盐(皂)，用硫酸处理后转变成酸类和非酸性部分(称为中性分)。粗妥尔油经加热送入汽提塔，塔底为沥青，塔顶馏出物进入蒸馏塔，塔底为精制的松香酸，脂肪酸中间产物从塔的中部引出，塔顶取出易挥发中性组分。脂肪酸中间产物加入另一个蒸馏塔，塔底为蒸馏过的妥尔油，精制的脂肪酸从塔的中部引出，塔顶为另一种中性馏分。

整个过程的流程图示于图14-1。其中主要有三个部分：(1)纸浆蒸煮和洗涤，(2)黑液蒸发、妥尔油皂的酸化，蒸煮化学品回收，(3)粗妥尔油的蒸馏。这些过程的详细情况见图14-2、3、4。过程各个流股的图例说明和条件见表14-1、2、3。

如果你工作的造纸公司有一家工厂开办多年尚未对过程做过完善的工程分析，你受托对方法改造作出总的评价前，要对每一个设备进行质量衡算和能量衡算。工厂的产量为1400吨/天的干纸浆，这种产品的组成示于表14-1，可以认为洗涤过的纸浆(包括固体、粗妥尔油和水)的流率和流股 F 、 K 、 P 中水对纸浆之比都保持不变。

蒸发器组的操作条件示于表14-2，妥尔油精制条件示于表14-3。由于粗妥尔油的组成随木材来源而变，所示的组成为

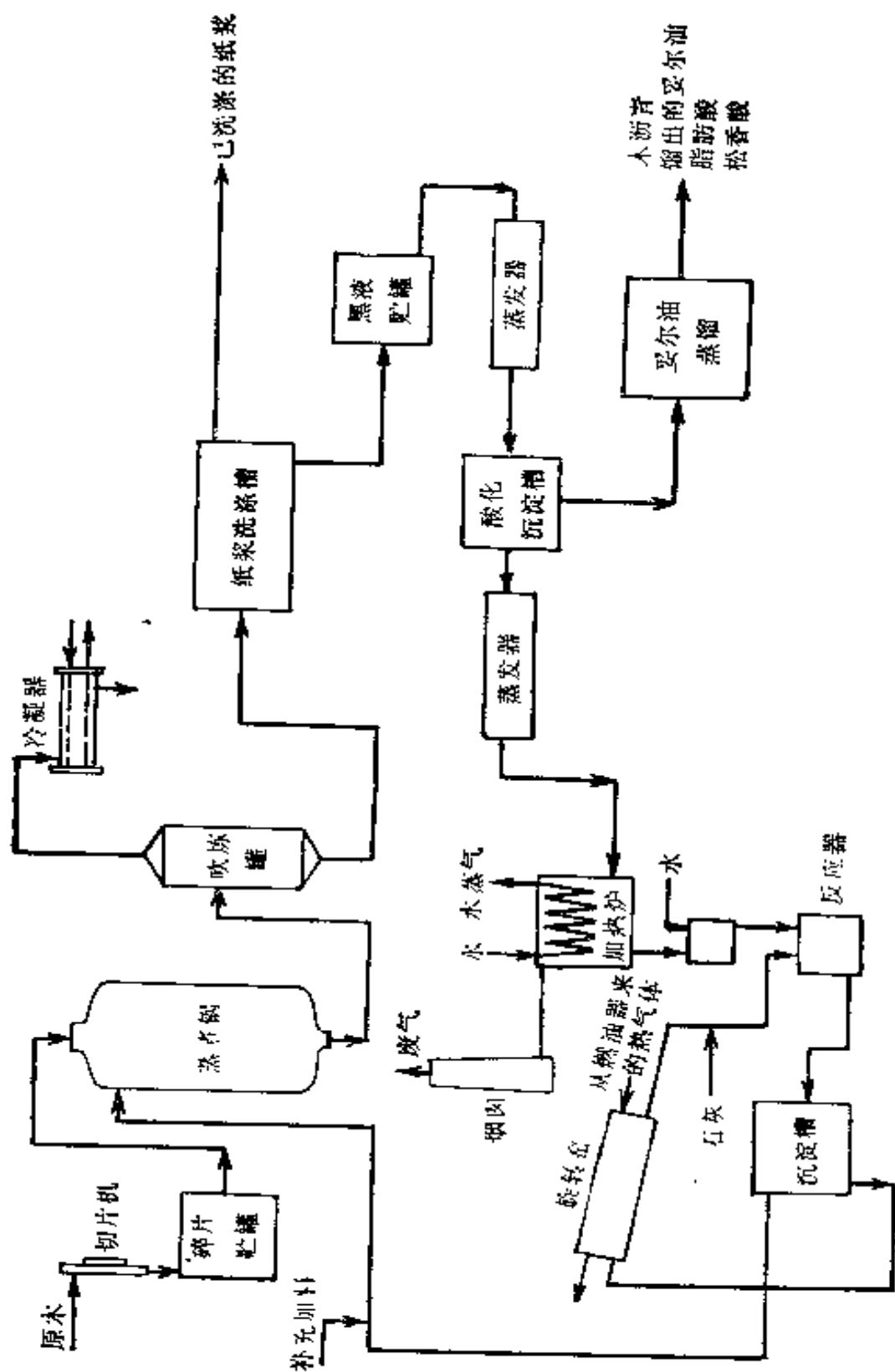


图14-1 硫酸盐制纸浆法

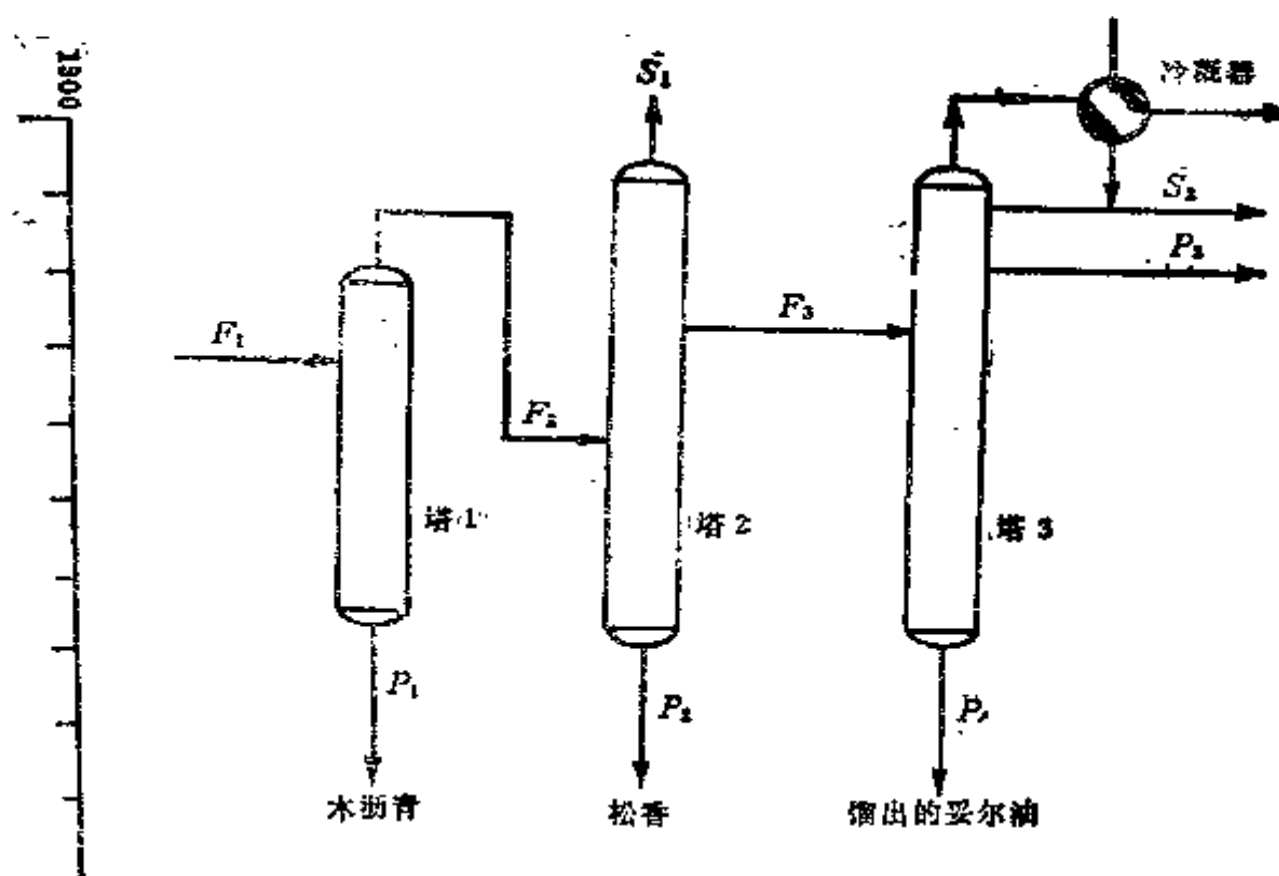


图14-4 妥尔油蒸馏

问题

1. 过程中大木块的加料量(大木块根数/分)是多少? 大木块平均7英尺长, 8英寸直径。
2. 如果氢氧化钠的价格为0.05美元/磅, 问用于纸浆洗涤中所损失的氢氧化钠价格是多少(美元/小时), 设洗过的纸浆中全部的非纤维状固体为NaOH。
3. 在洗过的纸浆中损失的粗妥尔油有多少(吨/天)?
4. 在洗涤操作中需加入多少新鲜水(加仑/分)?
5. 从第三台过滤器出来的滤液中有多少分率与第二台过滤器来的纸浆混合成浆液?
6. 确定粗妥尔油和固体在滤股 F 、 K 、 P 中的重量分率。计算一下每一台洗涤器的纸浆流股中分出的固体质量与加入

洗涤器固体质量之比。根据上述计算结果作简单外推，估计第四个洗涤级的该比值。

7. 计算工厂的洗涤工段中各个物料流股的流率。将这些值用吨/天表示。

表14-1 制浆和纸浆洗涤过程的数据

P——洗过的纸浆流股

(a) 15.1% 干纸浆——1400 吨/天

(i) 85% 纤维素(α 纤维素), (ii) 15% 木质素

(b) 0.0939% 粗妥尔油

(c) 0.136% 非纤维状固体

W——碎木屑

(a) 44.95% H_2O

(b) 53.3% 木材

(i) 47% 不溶性纤维素(α 纤维素)

(ii) 23% 可溶性纤维素(半纤维素)

(iii) 30% 木质素

(c) 1.75% 粗妥尔油

A——蒸煮液(比重 = 1.1)

(a) 3.75 lb_m 固体/ft³ 溶液

(b) 0.21 lb_m Na₂S/lb_m 固体

(c) 0.61 lb_m NaCl/lb_m 固体

(d) 其它固体可看作惰性物

N——过滤器3的加料

1.189% 纸浆, 0.0368% 粗妥尔油, 0.2964% 固体

Q——过滤器3出来的过滤液

0.0279% 粗妥尔油, 0.271% 固体

I——过滤器2出来的过滤液

0.1581% 粗妥尔油, 1.319% 固体

H——过滤器2的加料

1.056% 纸浆, 0.1722% 粗妥尔油, 1.4672% 固体

续 表

C——过滤器1出来的过滤液

0.4581%粗妥尔油, 11.567%固体

D——过滤器1的加料

1.402%纸浆, 0.490%粗妥尔油, 12.316%固体

表14-2 蒸发-酸化装置的过程条件

流 股	固体百分数	温 度(°F)
L _F	11.6	
L ₁	21.0	165
L ₂	25.0	200
L ₄	30.0	225
L ₅	38.0	250
L ₆	55.0	285
L ₇	65.0	

表14-3 妥尔油回收装置的过程条件

F₁——进塔1的粗妥尔油

52%脂肪酸, 42%松香酸, 6%中性份

P₁——从塔1出来的产物(沥青)

70%重质中性份, 15%松香酸, 15%脂肪酸

P₂——塔2塔底产物(松香)

98%松香酸, 2%脂肪酸

S₁——塔1的塔顶挥发物

70%中性份, 30%脂肪酸

P₃——塔3的侧线产物(脂肪酸)

90%脂肪酸, 7%松香酸, 3%中性份

P₄——塔3的塔底产物(馏出的妥尔油)

25%松香酸, 75%脂肪酸

S₂——塔3的塔顶产物

60%中性份, 40%脂肪酸

8. 由稀黑液制成浓黑液, 应除去多少水? 设在撇油槽中粗妥尔油与水相之间为理想分离。应用表14-2中的组成数据, 计算1号至5号蒸发器的蒸汽流率。如果限定蒸汽流速为15ft/s, 问每台蒸发器蒸汽所用的管子尺寸多大?

9. 设加到酸化反应器的全部松香和脂肪酸均被皂化, 如加酸量过量20%, 则加到反应器的硫酸量应为若干吨/天。假定未被皂化的粗妥尔油平均分子量为335, 每个分子有一个羧酸基团。

10. 如果蒸煮液中的硫化钠全部被回收, 为了制得含5wt%硫化钠的绿液, 应有多少水加到溶解槽中? 绿液中碳酸钠的成分有多少?

11. 在妥尔油精炼中, 每种产物的产量多大? 计算每个蒸馏塔的进料量。

12. 蒸煮器操作温度为350°F。如果溶解的固体对蒸汽压的影响可忽略, 问蒸煮器的操作压力应多大?

13. 忽略溶解的固体对水的蒸汽压影响, 估算1号至5号蒸发器的压力。

14. 将蒸煮液、木屑浆状物从80°F加热到蒸煮温度, 须要450psia饱和蒸汽多少lb/h?

15. 吹气槽有几个功用, 但最重要的一个是回收热量。其具体过程为: 蒸煮器于350°F和升高了的压力条件下的出料(见题5), 在吹气槽中闪蒸, 吹气槽在1大气压操作。得到的蒸汽用于加热。问这股蒸汽冷凝时可回收多少热量(Btu/t纸浆)?

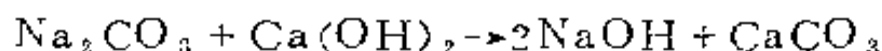
16. 估算必须供给5号蒸发器的水蒸气量。

17. 计算传给2号蒸发器的热量中, 有多少分率作为该蒸发器液体进料的显热?

18. 从澄清器出来的固体带有等量的水(质量)进入回转窑式干燥器。固体与水于80°F进入干燥器, 固体于450°F离干燥器。干燥器于1atm操作。计算为完成此过程, 需供应干燥器的热量。不要忘了在干燥器内进行着 CaCO_3 的煅烧反应:



19. 确定反应:



的标准反应热。

20. 第19题中的反应操作温度为 200°F。有10% 过量氢氧化钙加入反应器, 希望反应有98%进行完全。问加入反应器的绿液温度应多高?

21. 假设你要对粗妥尔油精炼作能量衡算。试将作此衡算所需的数据逐条列出, 以便向该装置的操作人员调查收集。如果他们提供了你所需的全部流率和组成的数据, 但未能提供任何物性数据, 为了完成你的任务, 你得要求实验室测定哪些数据?

供研究的附加题

22. 纸浆生产中的另一种副产物是松节油, 它是从吹气槽出来的蒸汽中回收的。试列出回收松节油所需附加的加工步骤。

23. 在第二列蒸发器的最后一台蒸发器采用直接接触热交换, 即把蒸汽直接注入浓液。清洁的蒸汽凝液一般都回到锅炉以便重新产生蒸汽, 那末在此过程中为何要采用直接接触的方式?

24. 降低蒸汽费用的一种可能的办法, 是用回转窑式干燥器出来的热气体代替最后一台蒸发器中的蒸汽。如果干燥器

热气体的出口温度为 250°C ，其性质与空气性质同，问此热气体的需要量多大？

25. 为什么要补充蒸煮液？蒸煮液的减少量可能是多少？

26. 假如能将浓黑液中的有机固体与蒸煮化学品分离开。对比一下用回收炉燃烧的主要缺点是什么？

27. 说明本过程可能造成环境污染的原因。

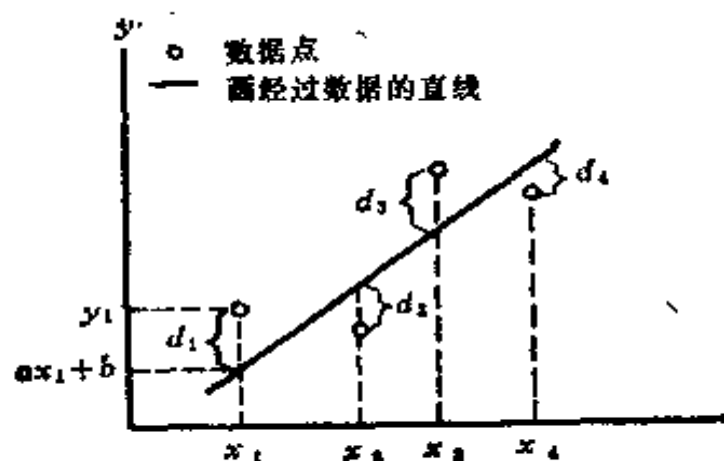
附录 A 计算方法

附录A-1 最小二乘法

在4-3节中引出一个问题,即把分散的数值拟合成数学函数,这类问题在大多数关于实验统计量的教科书中均有详细讨论。其中的一本参考书就是海默勃罗(Himmelblau)所著的有关化学过程分析方面的书(见本书4-3节的注)。

本节我们介绍将 y 、 x 数值拟合成直线的统计方法。但是我们在这里只是接触到一些统计分析方面的皮毛,我们不准备讨论多变量函数的拟合方法、定量地确定与拟合有关的不定性的方法、用于拟合已给数据组的不同函数的比较。

假如测得四对 y 、 x 值,将它们绘于 y 、 x 图上,并通过这些数据点画一直线。(见图A-1-1)



如果画得的直线 $y = ax + b$,则对应一个横坐标 x_i ($i = 1, 2, 3$ 或 4),量得的 y 值为 y_i ,直线上相应的 y 值为 $ax_i + b$,从第

i 个数据点到直线的垂直距离 d_i (称为残差) 为

$$d_i = y - (ax + b) \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (A-1-1)$$

如果 d_i 为正, 则第 i 个数据点必位于直线之上 (为什么?), 如 d_i 为负, 则点在直线之下, 如 d_i 等于零, 则直线刚好通过此点。如果大多数残差值均接近零, 就说这个直线将数据拟合得很好。

有好几种方法来确定将数据组作最佳拟合的直线, 方法的区别主要在于“最佳”的定义上。最常用的方法是最小二乘法。

假设有 n 个作图点 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), (x_3, y_3) \cdots, (x_n, y_n)$, 通过这些点画直线 $y = ax + b$, 得到 n 个残差 $d_1, d_2, d_3 \cdots, d_n$ 。根据最小二乘法, 通过数据点最好的直线, 其残差平方和应最小*。问题是要找到这样的 a 和 b , 使

$$\phi(a, b) = \sum_{i=1}^n d_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2 \quad (A-1-2)$$

为最小。将 ϕ 的方程 (式 A-1-2) 对 a 和 b 微分, 使微商为零, 解所得的代数式求 a 和 b , 即可得到用已知量表示 a 和 b 最佳值的表达式。(见第四章末尾的第 15 题) 这些计算的结果如下。如今

$$s_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad s_{xx} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 \quad (A-1-3)$$

$$s_y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad s_{xy} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i$$

则 (1) 最佳直线: $y = ax + b$

$$\text{斜率: } a = \frac{s_{xy} - s_x s_y}{s_{xx} - (s_x)^2} \quad (A-1-4)$$

* 我们也可选残差的绝对值之和为最小的直线或残差的四次方之和为最小的直线为最佳直线, 用平方和计算比较方便。

$$\text{截矩: } b = \frac{s_{xy}s_y - s_{xx}s_y}{s_{xx} - (s_x)^2} \quad (A-1-5)$$

(2) 通过原点的最佳直线: $y = ax$

$$\text{斜率: } a = \frac{s_{xy}}{s_{xx}} = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2} \quad (\text{截矩为零}) \quad (A-1-6)$$

确定 a 和 b 后,将直线 $y = ax + b$ 画到同一张图上,即可看出与数据拟合得如何。

例A-1-1 最小二乘法

有两个变量 P 和 t ,用下式关联

$$P = \frac{1}{mt^{1/2} + r}$$

取下列数据:

P	0.279	0.134	0.168	0.120	0.083
t	1.0	2.0	3.0	5.0	10.0

用最小二乘法计算 m 和 r 。

解 方程可重写成

$$\frac{1}{P} = mt^{1/2} + r$$

所以 $1/P$ 对 $t^{1/2}$ 作图,必为一直线,其斜率为 m ,截矩为 r 。根据表列数据,

$y = 1/P$	3.584	5.155	5.952	8.333	12.048
$x = t^{1/2}$	1.0	1.414	1.732	2.236	3.162

$$\frac{1}{P} = mt^{1/2} + r$$

因 $y = 1/P$, $x = t^{1/2}$

$$y = mx + r$$

计算式(A-1-3)中各量:

$$s_x = \frac{1}{2}(1.000 + 1.414 + 1.732 + 2.236 + 3.162)$$

$$= 1.909$$

$$s_y = 7.014, \quad s_{xx} = 4.200, \quad s_{xy} = 15.582$$

因此,由式(A-1-4),

$$\text{斜率: } m = \frac{s_{xy} - s_x s_y}{s_{xx} - (s_x)^2} = 3.94$$

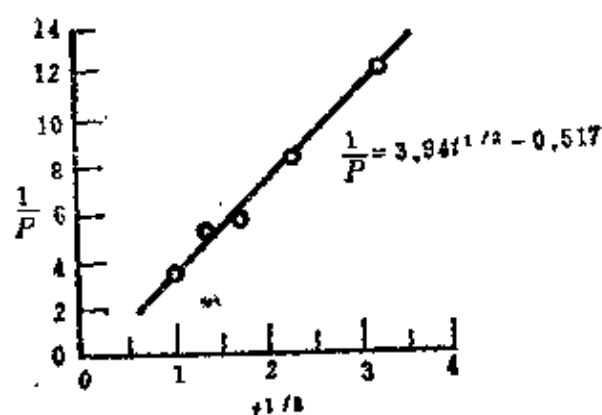
由式(A-1-5)

$$\text{截矩: } r = \frac{s_{xx}s_y - s_x s_{xy}}{s_{xx} - (s_x)^2} = -0.517$$

所以最后的结果为

$$P = \frac{1}{3.94t^{1/2} - 0.517}$$

将数据点和直线作 $1/P$ 对 $t^{1/2}$ 的图,即可对结果作满意的检验,即



$$\frac{1}{P} = 3.94t^{1/2} - 0.517$$

如果为拟合所给数据采用的函数是合适的,而且计算没有错误,则数据点必散布在直线周围,本例即为如此,见左图所示。

思考题

1. 有一直线 $y = 3x + 2$ 拟合一组数据, 其中包括 $(x = 1, y = 4)$ 点和 $(x = 3, y = 13)$ 两点。这两点的残差为何?
2. 根据最小二乘法的形式, 通过一组数据点的最佳直线的定义是什么?
3. 能否将最小二乘法, 用一条直线拟合一些显然是在曲线上的各数据点? (推论: 是不是拟合数据的“最佳”直线, 必然能很好地拟合数据?)
4. 另外有一种最小二乘法是取残差之和为最小, 而不是取残差平方和为最小。为什么这种方法是错的?

附录A-2 非线性代数方程的解: 牛顿法则

在6-4节中, 我们写过范德瓦尔状态方程

$$\left(P + \frac{a}{\hat{V}^2}\right)(\hat{V} - b) = RT$$

并且说明当给定 \hat{V} 和 T 时, 计算 P 是容易的, 而当规定 P 和 T 计算 \hat{V} 是比较困难的。

解方程难易的原因, 是方程中未知变量的线性和非线性。本节我们要回顾这些名词的定义, 并且用有效的方法解范德瓦尔状态方程和BWR状态方程这类非线性方程。

A-2-1 线性和非线性方程

凡含有变量仅为一次方(x , 而不是 x^2 或 $x^{1/2}$)、不含乘积(x, y)或未知变量的超越函数($\sin x, e^{-x}$)的方程, 称为线性方程。不满足这些条件的方程为非线性方程。

例如, 当 a, b, c 为常数, x, y, z 为变量,

$ax + by = c$ 为线性方程

$ax^2 = by + c$ 为非线性方程(因含 x^2)

$x - \sin x + b = 0$ 为非线性方程(因含 $\sin x$)

$ax + by = cxy$ 为非线性方程(因含 xy)

$ax + b = cx$ 为线性方程

含单个未知变量的线性方程有且只有一个解(一个根),
例如

由 $7x - 3 = 2x + 4$, 得 $x = 1.2$

由 $\begin{cases} P\hat{V} = RT \\ P = 3, R = 2, T = 300 \end{cases}$ 得 $V = \frac{RT}{P} = \frac{(2)(300)}{3} = 200$

但是含单个未知变量的非线性方程可以有从零到无穷大无数多的实根。(也可能有虚根或复根)例如,

$x^2 + 1 = 0$ 没有实根

$x^2 - 1 = 0$ 有两个实根($x = +1$ 和 $x = -1$)

$x - e^{-x} = 0$ 有一个实根($x = 0.56714$)

$\sin x = 0$ 有无限多的实根($x = 0^\circ, 180^\circ, 360^\circ, \dots$)

有些非线性方程,例如上述第二个方程,它们的根可由简单的代数方法直接获得;其它一些方程,如上述第三个方程,它们的根就要通过迭代或试差法求得。其中的一种方法在 A-2-2 节中叙述。

含几个变量的单一方程,对于某些变量来说可以是线性的,而对于另外一些变量来说则是非线性的。例如

$$xy - e^{-x^2} = 3 \quad (A-2-1)$$

对 y 是线性的,对 x 是非线性的。如果 x 已知,解方程中的 y 就很容易,但当 y 值已知,解 x 就比较困难了。另外的例子为三项维里状态方程:

$$P \hat{V} = RT \left[1 + \frac{B(T)}{\hat{V}} + \frac{C(T)}{\hat{V}^2} \right] \quad (A-2-2)$$

式中 B 和 C 是 T 的函数。此方程对 P 是线性的，对 \hat{V} 和 T 是非线性的。因此已知 T 和 \hat{V} 的值求 P 很容易，但是已知另两个变量值，不论解 \hat{V} 还是 T 都比较困难。

思考题

将下列单一变量的方程区分成线性的或非线性的，其中 a, b, c 为常数。

1. $3x + 17 = 23x - 12$

2. $3x = a \ln x + b$

3. $x \exp(x) = 14$

4. $axy - bx^2 = cy/x$

(a) x 已知，(b) y 已知

5. $14x \cos(y) - 8/z = 23$

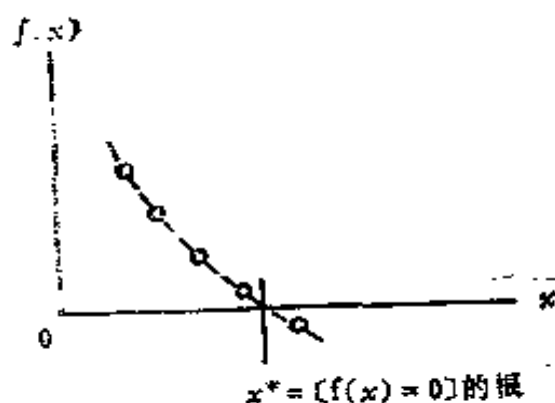
(a) xy 已知，(b) x 和 z 已知，(c) y 和 z 已知

A-2-2 牛顿法则

假设将方程写成 $f(x) = 0$ 这样的形式，有好几种方法可以求得这种单一变量非线性方程的根。（任何一种方程只要将每一项置于等号左侧，即可写成这种形式，例如 $x = e^x$ ，变成 $f(x) = x - e^x = 0$ 。）其中一种方法是将 $f(x)$ 对 x 作图，所得曲线与 x 轴交于 x^* 点。

计算机容易采用的一种较为有效的方法是牛顿法则（也称为牛顿近似法）。牛顿法则的公式为：

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f_k}{f'_k} \quad k = 0, 1, 2 \dots \quad (A-2-3)$$

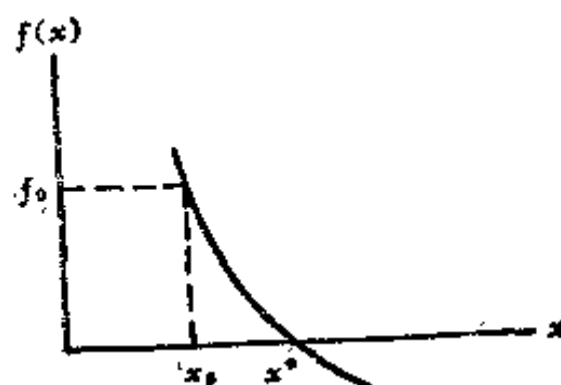


式中 x_k 为 x^* 的近似值, x_{k+1} 为下一个近似值, $f_k = f(x_k)$, $f'_k = (df/dx)_{x=x_k}$ 。

牛顿法使用迭代(试差)方法。方法的开始一定要假设根的值;假设值(x_0)愈接近于真实值(x^*),方法愈是会收敛或收敛得愈快。初值

设定后,用式(A-2-3)由 x_0 算得 x_1 ,然后用同一方程由 x_1 算得 x_2 ,再由 x_2 算得 x_3 ,如此等等。用此法算得的 x 逐次值将收敛于根 x^* 。

对牛顿法则的作用最容易理解的方法是图解法。假设问题是求方程 $f(x) = 0$ 的根 x^* 。 $f(x)-x$ 图形如下所示:

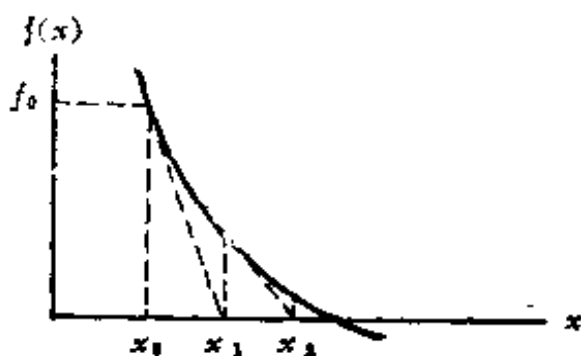


尽管不是一下子看得很明白,但是对牛顿法则来说就相当于选择了 x_0 值,计算 $f_0 = f(x_0)$,画直线与曲线相切于 (x_0, f_0) ,此线与 x 轴的交点作下一个估计值(x_1),如图所示,用这种方法得到的 x 逐次值($x_1, x_2, x_3 \dots$)可

能收敛于根 x^* ,虽然这种收敛并不一定有保证。

很容易推导出由前一个估计值(x_k)求估计值(x_{k+1})的公式。下图为用作图方法表示这种方法中的一步。

切线的斜率为 $(df/dx)_{x=x_k} = f'_k$; 由于直线上的两个已知



点为 $(x_{k+1}, 0)$ 和 (x_k, f_k) ,所以斜率也等于 $(0 - f_k)/(x_{k+1} - x_k)$,使这两个斜率式相等得:

$$f'_k = \frac{-f_k}{x_{k+1} - x_k}$$

这个方程 x_{k+1} 的解即为牛顿

法则,即式(A-2-3)

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f_k}{f'_k}$$

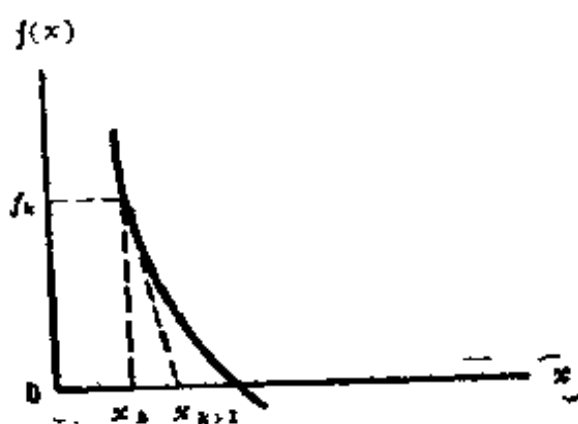
例A-2-1 牛顿法则

用牛顿法则确定方程

$x = e^{-x}$ 的根

解 $f(x) = x - e^{-x}$

$$f'(x) = df/dx = 1 + e^{-x}$$



当 $x = 0$, $f(x)$ 为负值,而当

$x = 1$, $f(x)$ 为正值(用目测检验),因此根 x^* 必在0与1之间。

以 $x_0 = 0.2$ 作为第一次假设值。

第一次迭代: $x_0 = 0.2$

$$f(x_0) = 0.2 - e^{-0.2} = -0.6187$$

$$f'(x_0) = 1 + e^{-0.2} = 1.8187$$

$$x_1 = x_0 - f(x_0)/f'(x_0) = 0.5402$$

第二次迭代: $x_1 = 0.5402$

$$f(x_1) = 0.5402 - e^{-0.5402} = -0.0424$$

$$f'(x_1) = 1 + e^{-0.5402} = 1.5826$$

$$x_2 = x_1 - f(x_1)/f'(x_1) = 0.5670$$

第三次迭代: $x_2 = 0.5670$

$$f(x_1) = 0.5670 \quad e^{-0.5670} = 2.246 \times 10^{-4}$$

$$f'(x_2) = 1 + e^{-0.5670} = 1.5672$$

$$x_3 = x_2 - f(x_2)/f'(x_2) = 0.56714$$

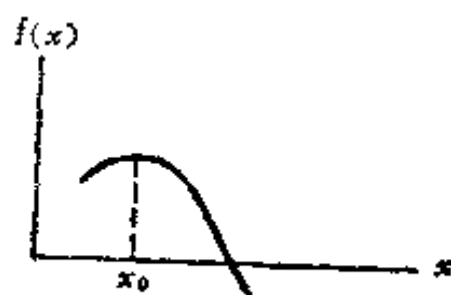
因此 x^* 的逐次估计值为

$$0.2 \rightarrow 0.5402 \rightarrow 0.5670 \rightarrow 0.56714$$

很清楚这是一个收敛的结果；根据所需的精度，可以停止计算或再进行1~2次迭代。我们在此停止，并认为 $x^* \approx 0.56714$ 。

思考题

1. 能不能用牛顿法则求方程 $x^2 - 3x - 3 = 0$ 的根？你会这样做吗？为什么不？



2. 假设你想求方程 $f(x) = 0$ 的根，此处的 $f(x)$ 与 x 的关系如左图所示。

如果以 x_0 作第一次假设值，将会产生什么情况？（即如果 x_0 选择不良，牛顿法则未必起作用，

将发生什么情况？）

附录A-3 数值积分

第九章中，我们说过物质加热或冷却时的焓变，可将物质的热容 $C_p(T)$ 从初温到终温进行积分算得。这是在许多过程分析中第一次要运用到积分或解微分方程来解题。

经常会发生这样的情况，即用初等微积分无法得到定积分的值或微分方程的解。例如要求这种积分值：

$$\int_0^{10} e^{-x^2} dx$$

就无法求助于微积分书籍或积分表——这样简单的 $\exp(-x^2)$ 积分解析式不会有的。

但是有可能用一系列算术运算来代替微分或积分这类数学运算,而得到同样的结果。算术运算一般虽比较简单,但费时而麻烦,因此很适合用计算机计算。这种应用计算机解数学问题的方法形成数学的一个分支,称为数值分析。这个领域的方法论方面的学问,对有关设计和研究化学过程的工程师来说,显得日益重要。

A-3-1 求积

我们常常讨论定积分的求值问题:

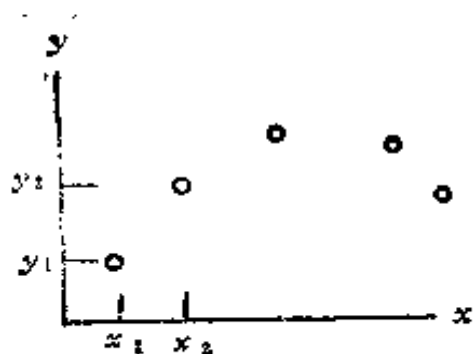
$$I = \int_a^b y(x) dx \quad (A-3-1)$$

可能有两种原因无法用解析法计算 I : $y(x)$ 可能是一个不可积分的解析函数,比如 $\exp(-x^2)$,另一种情况是不可能为解析函数,而只有一系列列成表格的数值点或 $y-x$ 图。

上述两种情况需用数值积分(也称求积)法计算 I 的值。我们所用的是代数方法,解的题最好是可以用作图法表示出来的。现在假设数据点的 x 、 y 如下表所示:

x	$x_1 (=a)$	x_2	\dots	x_{j-1}	$x_j (=b)$
y	y_1	y_2	\dots	y_{j-1}	y_j

将数据点画在 $y-x$ 图上。我们要计算的积分值(即式 A-3-1的 I)等于 $y-x$ 连续曲线下方的面积,但这种曲线没法得到,因为只知道这些分散的数据的函数值。下面谈到的常用方法



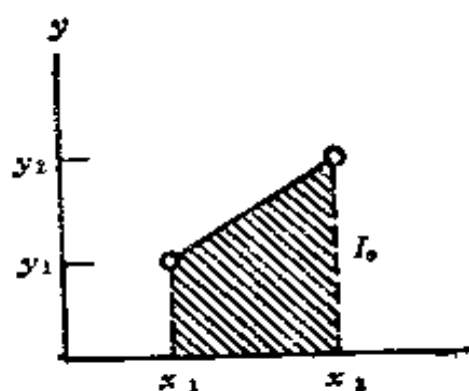
是用近似函数拟合数据点，然后用解析法积分这些函数。

现有的许多求积公式的差别，只在于拟合数据点时所选用的函数不同。有两种最简单的近似法，一种是在连续的数据点间配置一条直线，将直线下方的面积总加起来，另一种方法是每三个连续点作为一组，配一条抛物线，再将抛物线下方的面积总加起来。这两种近似法引出的求积公式分别称为梯形法则和辛普生法则。下面我们来分别加以讨论。

A-3-2 梯形法则

在 $y-x$ 图上，通过 (x_1, y_1) 和 (x_2, y_2) 两点的直线下方的面积很容易求得。

$$I_0 = \int_{x_1}^{x_2} y dx = (x_2 - x_1) \left(\frac{y_1 + y_2}{2} \right)$$



从 x_1 到 x_n 这一系列点下方的面积，可由下式中的许多项总加起来求得。

$$I = \frac{1}{2} \{ (x_2 - x_1)(y_1 + y_2) + (x_3 - x_2)(y_2 + y_3) + \dots + (x_n - x_{n-1})(y_{n-1} + y_n) \}$$

$$\int_{x_1}^{x_n} y(x) dx \approx \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n-1} (x_{j+1} - x_j)(y_j + y_{j+1})$$

梯形法则(A-3-2)

如果数据点的横坐标值的间距相等, 则梯形法可简化为:

$$I = \frac{h}{2} [(y_1 + y_2) + (y_2 + y_3) + \cdots + (y_{n-1} + y_n)]$$

$$\int_a^b y(x) dx \approx \frac{h}{2} [y_1 + y_n + 2 \sum_{i=2}^{n-1} y_i] \quad \text{等间距的}$$

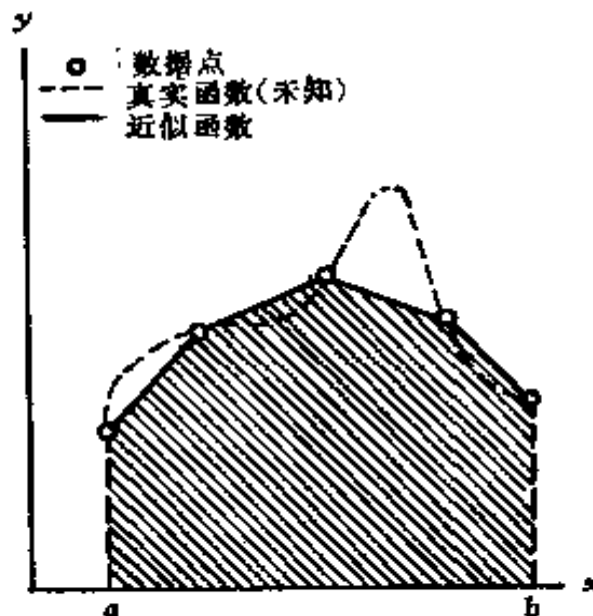
梯形法则(A-3-3)

式中 h 为相邻点 x 值间的间距。可以看出, 用了梯形法则, 就不必再画什么图了, 只要很方便地将表列数据代入式(A-3-2)或(A-3-3)(等间距)即可。

梯形法则是一个近似方法, 与一切求积公式一样, 图A-3-1表示用这种方法引起误差的情形。求得的积分值

$$I = \int_a^b y(x) dx$$

为图A-3-1虚线下面的面积。但按照梯形法则(式A-3-2)

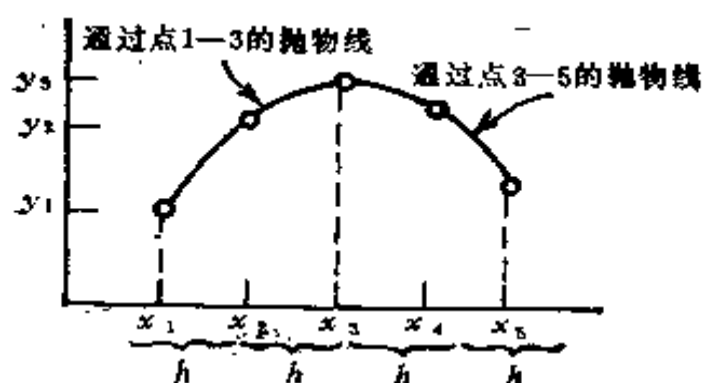


图A-3-1 梯形法则的图解说明

就是直线段下面的面积，两者可能非常不同。不过也可以看到，如果 a 、 b 间有着许多数据点，那末这许多直线就与曲线非常靠近，算得的积分值当然就比较精确。

A-3-3 辛普生法则

这是一种最常用的更为精确的求积公式。它只适用于等



间距分布的奇数数据点，方法的基本点是对连续三点间的抛物线进行拟合和积分。

经适当的代数处理，通过等间距点 (x_1, y_1) ， (x_2, y_2) 和 (x_3, y_3)

的抛物线下的面积为

$$I_0 = \frac{h}{3}(y_1 + 4y_2 + y_3)$$

式中 h 为相邻的两个 x 值间的间距。因此拟合 n 个等间距点的一系列抛物线下面的面积为

$$I = \frac{h}{3}[(y_1 + 4y_2 + y_3) + (y_3 + 4y_4 + y_5) + \cdots + (y_{n-2} + 4y_{n-1} + y_n)]$$

$$\int_1^n y(x) dx \approx \frac{h}{3} [y_1 + y_n + 4 \sum_{j=2, \dots, n-1} y_j + 2 \sum_{j=3, \dots, n-2} y_j]$$

$$4, \dots, 5, \dots$$

辛普生法则(A-3-4)

如果遇到偶数数据点，则可用辛普生法则对除了第一个或最后一个间隔以外(去除对积分影响较小的那个间隔)的所

有间隔积分，其余的间隔用梯形法则求积。

例 A-3 1 辛普生法则

下表为某气体的一组热容与温度数据

$T(^{\circ}\text{C})$	20	50	80	110	140	170	200	230
$C_p(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	28.95	29.13	29.30	29.48	29.65	29.82	29.99	30.16

计算3mol的该气体由20℃至230℃的焓变。

$$\text{解} \quad \Delta H(\text{J}) = n \int_{20}^{230} C_p dT$$

这些数据点中独立变量(T)的间距均匀，因此可用辛普生法则积分；但由于点是偶数的，所以第一个或最后一个温度间隔要用梯形法则。因为 C_p 随温度而增大，我们将精确度低的梯形法则用于20℃至50℃的间隔，50℃至230℃间用辛普生法则。当数据点间的温度间隔为 $\Delta T (= 30^{\circ}\text{C})$ ，则由式(A-3-3)或(A-3-4)可得

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_8} C_p dT &\approx \frac{\Delta T}{2} (C_{p1} + C_{p2}) + \frac{\Delta T}{3} [(C_{p2} + C_{p8} + 4(C_{p3} \\ &+ C_{p6} + C_{p7}) + 2(C_{p4} + C_{p5}))] = 6208 \text{ J/mol} \\ \Delta H &= 3(\text{mol}) \cdot (6208 \text{ J/mol}) = 18624 \text{ J} \end{aligned}$$

梯形法则适用于被积函数在每个数据点间隔中实际上是线性的，而辛普生法则则适用于每个间隔中的实函数是抛物线形或立方形的。（后面这三个问题没有讨论清楚，为证实起见，可阅读任何一本数值分析方面的参考书。）

A-3-4 解析函数的数值积分

当有了被积函数 $y(x)$ 的解析式，而无法用解析法在 $x = a$

至 $x=b$ 间积分,则当 x 值为 a 至 b 的一系列值时,计算 y 的方法是将数据列成一张表,然后用辛普生法则一类的求积公式计算积分值。但这时要选择计算 $y(x)$ 用的数据量。

一般地说,求积公式的精度随积分区间的点数增多而提高,但这样做计算时间会加长。用复杂的数值分析方法可选出精确度合适和计算时间短的点数,但用较简单的试差法也足够满意的了。一般算积分值时,认为可用9点、17点、33点等($n_{\text{新}}=2n_{\text{原}}-1$),一直到逐次算出的值与规定的允许值一致即可。最后一个值必与积分的实际值非常接近。

思考题

设 $f(x) = x^3 + 4$ 计算 $\int_0^4 f(x) dx$;

(a)用解析法。

(b)用梯形法则,所用的点为 $x=0,1,2,3,4$ 。

(c)用辛普生法则,所用的点为 $x=0,1,2,3,4$ 。说明(a)、(c)答案间的关系。

附录A-4 稳态化学过程计算机模拟

通用的稳态过程模拟程序可用于下列各种各样情况:

1. 解过程中全部设备的物料衡算和能量衡算问题。
2. 根据表列数据或估算公式计算反应物、产物、中间物料的一般物性。
3. 设计用一定原料生产希望的产品所需的过程设备或全过程。
4. 估算与过程设计有关的投资和利润。

采用模拟程序分析一个过程之前，应按一定的方式画出过程的流程图。我们将在A-4-1节中说明流程图的画法，并简要介绍为什么称作模拟流程，它能做些什么。其余的章节说明模拟程序的一些特点：A-4-2节介绍如何对循环体系进行迭代计算；A-4-3节介绍控制和设计计算；A-4-4节和A-4-5节说明进行物性估算和过程经济估算的可能性。

本附录的目的不是为了模拟一个过程——这样做过于简单和一般化了——只是简单说明一些编制过程模拟程序和计算方面的感性知识，并提供一个概念说明这种程序可以做什么。要想对模拟程序的状况、应用、理论作进一步的探讨，应查阅本书第十章末尾10-7节中所列的四本参考书。

A-4-1 过程模拟的基础

确定供计算机模拟用过程的第一步，是用一定形式的模块(表示过程设备或操作)和与模块相关联的流股，画出过程的流程图。常用的模块和其所模拟的操作如下：

MIX：将几种进料流股混合成一个产物流股

SPLIT：将单个进料流股分割成两个或更多的组成，温度相同的产物流股

COMPRESS：提高一定数量气体的压力

PUMP：提高一定数量液体的压力

HEAT：通过直接加入热量或排出热量，或与第二流体换热，将流体加热或冷却

FLASH：将高压下的液体流股转变成低压下平衡的液体和蒸气流股

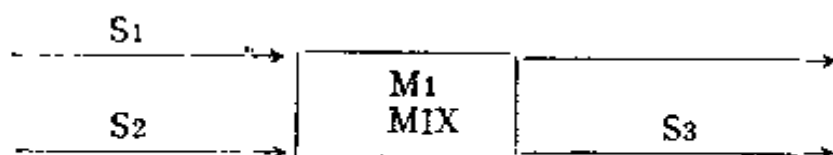
DISTILL	}	模拟蒸馏、萃取、吸收分离过程的模块
EXTRACT		
ABSORB		
REAT:		模拟化学反应器

另外的两种模块即收敛模块和控制模块，它们的功能在稍后介绍。

完整地表示程序中的一个模块，包括有符号，模块的类型(MIX、SPLIT等)进出模块的流股符号，与操作有关的参数值(温度、压力、分解比等)。流股的项目包括符号、各组分的流率、温度和压力、总焓流率、流股中气相的分率。

模拟程序中，相应于每种模块，有一个内部的子程序。为了模拟一个过程，得编制一个执行程序，主要包括一系列调入这些子程序的语句，以便逐个设备地对过程解物料衡算和能量衡算方程。

例如有两个标有S1和S2的流股绝热混合成第三个流股S3。可用符号为M1的MIX模块模拟这个操作。对此设备进行物料衡算和能量衡算的程序，用FORTRAN语言，就是用这



样的语句开头：

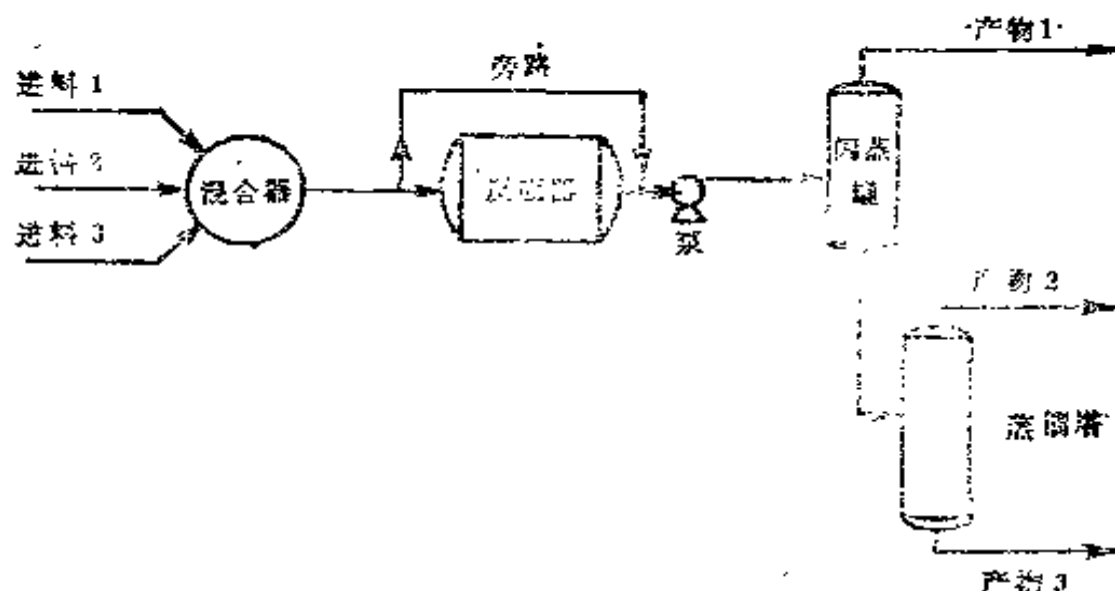
CALLMIX(M1,S1,S2,S3)

(在某些模拟程序中，实际上用FORTRAN语言；其它程序各有自己的语言。)在此语句之前，流股S1和S2的组分流率和温度，已经是规定了的，或是由其它模块输出确定。子程序将通过物料衡算计算S3的组分流率，并且将通过解能量衡算方

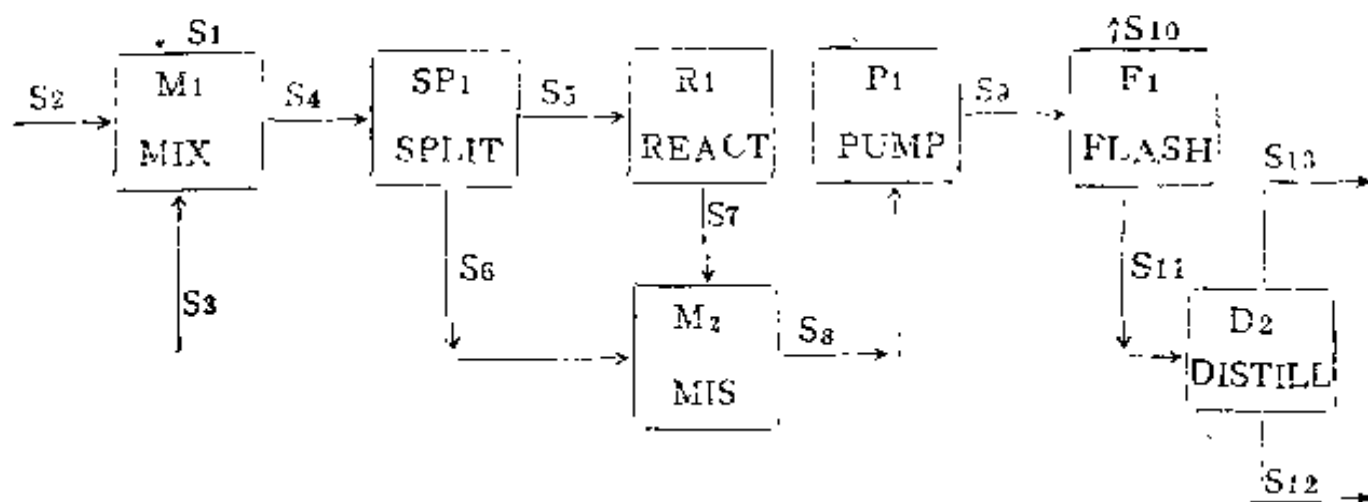
程 $\Delta H = 0$ 计算S3的温度。

例A-4-1 模拟程序的模块流程图

某反应和产物分离过程的流程图如下：



应用前面所列的各种模块，画出本过程的模块图。



解

执行程序中应包括变量数组的准备。并写入已知变量的值，接着是调入一系列模块子程序，每个模块有一个子程序，

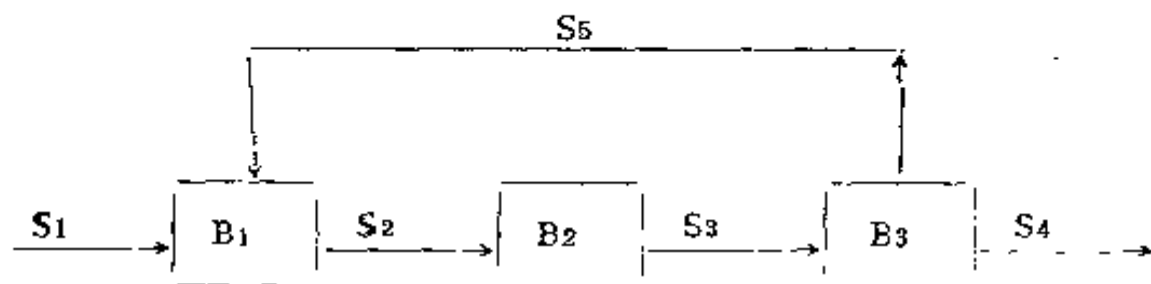
调入的次序按照解物料、能量衡算设备的次序。(假定进料条件已给定,计算按照前进方向进行,后面我们要讨论不属于这种情况的方法。)不同的模拟程序应有不同的语言格式,但是各种语句都应相当于下列FORTRAN程序:

```
CALL MIX (M1, S1, S2, S3, S4)
CALL SPLIT (SP1, S4, S5, S6, 规定分割比的
           参数)
CALL REACT (R1, S5, S7, 参数)
CALL MIX (M2, S6, S7, S8)
CALL PUMP (P1, S8, S9, 参数)
CALL FLASH (F1, S9, S10, S11, 参数)
CALL DISTILL (D1, S11, S12, S13, 参数)
```

执行程序以后,即可象打印各个内部流股的参数那样,打印出产物流股的组成和温度。如果采取适当的步骤,还可计算和打印出设备的费用和其中物料的性质。

A-4-2 循环体系和收敛模块

假如一个过程的模块图有这样的形式,



又假设已知流股S1的参数值,要求计算其余流股的参数。

前面介绍的方法不能采用,因为没有办法开始计算。为了解B1模块的问题,必定要知道S1和S5的参数,但是在解B3

模块前,没法知道 S_5 ,为了要知道 S_3 ,就得解 B_2 ,为了解 B_2 ,又反过来要求知道 S_2 ,因此就得解 B_1 ,这样就回到开始的地方。

如果用手算,由总体系和分体系衡算最终得到有 n 个未知数的 n 个方程;原则上用这些方程可解得一切希望得到的过程参数。但这种方式编程序是困难的。不过可用下面迭代法来代替。

1. 假设循环中各流股的变量值(这称为将流股拉开)。

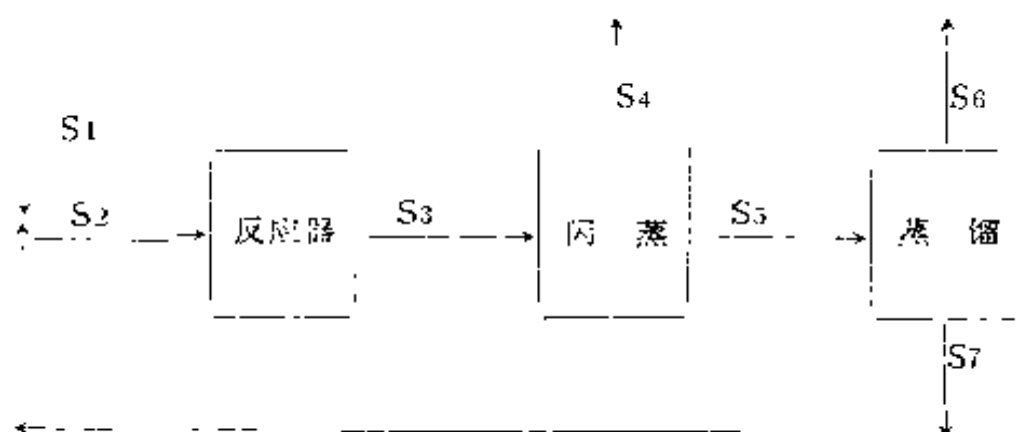
2. 围绕着循环,逐个设备地解体系的衡算式,直到拉开流股变量被重新计算。

3. 如果假设的和计算的拉开流股变量在规定的允许偏差内是一致的,解就完成;否则用新假设的值重新围绕循环进行一次,用这种方法迭代到收敛。

多数模拟程序有一个模块,称为收敛模块,它执行这类收敛计算。从这个模块出来的输出流股含有假设的拉开流股变量组,输入流股含有重算值。

例A-4-2 收敛模块的应用

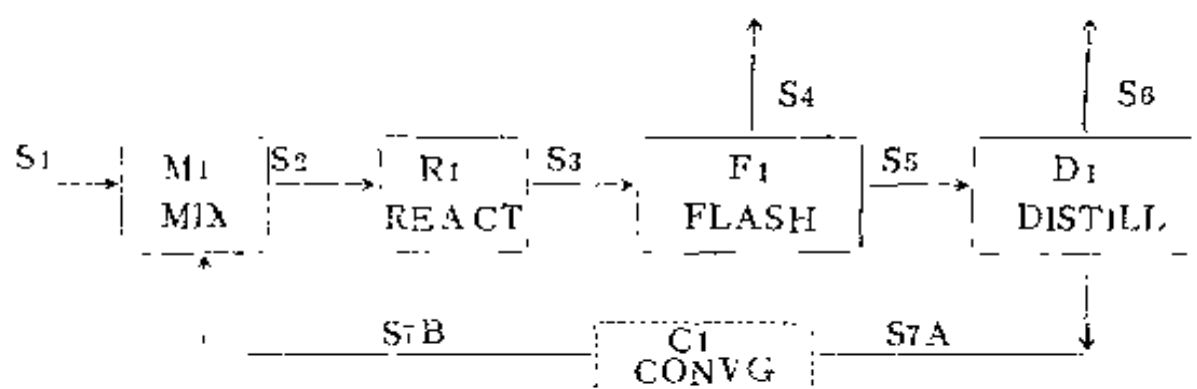
编写一个程序模拟下列有三台设备的过程



S_1 变量已知。

解 本过程为一个循环,四个流股 S_2, S_3, S_5, S_7 中任何

一个均可作为拉开流通股。一般，要确定哪一个是最好的拉开流通股比较困难，而且需要对计算的性质有详细的了解。在此我们任选S7作为拉开流通股。



习惯上用虚线表示收敛模块，因为它不代表过程中的实际操作。程序可包括下列语句段：

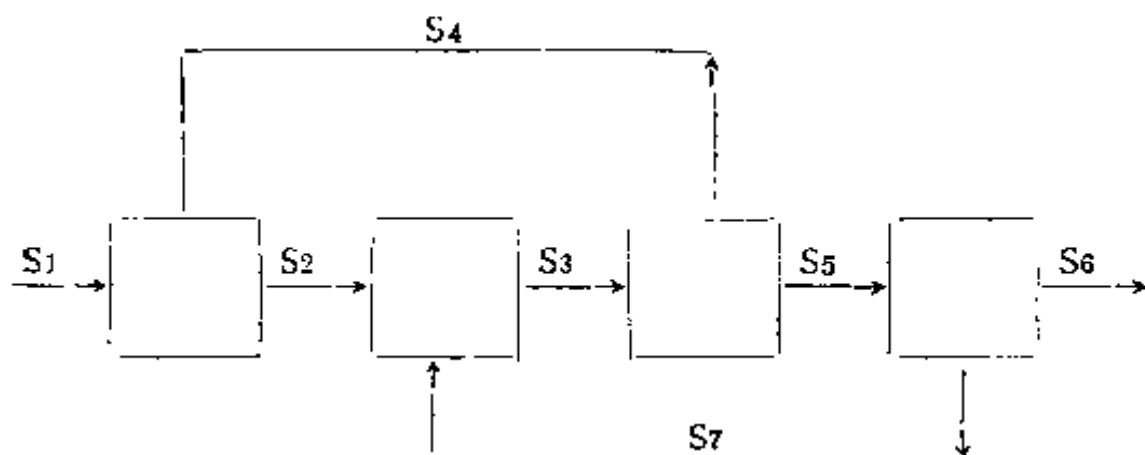
```

CALL MIX (M1, S1, S7B, S2)
CALL REACT (R1, S2, S3, 参数)
CALL FLASH (F1, S3, S4, S5, 参数)
CALL DISTILL (D1, S5, S6, S7A, 参数)
CALL CONVG (C1, S7A, M1, S7B, 参数)
  
```

通常被调入的第一个设备总是接在循环中拉开流通股的后边。

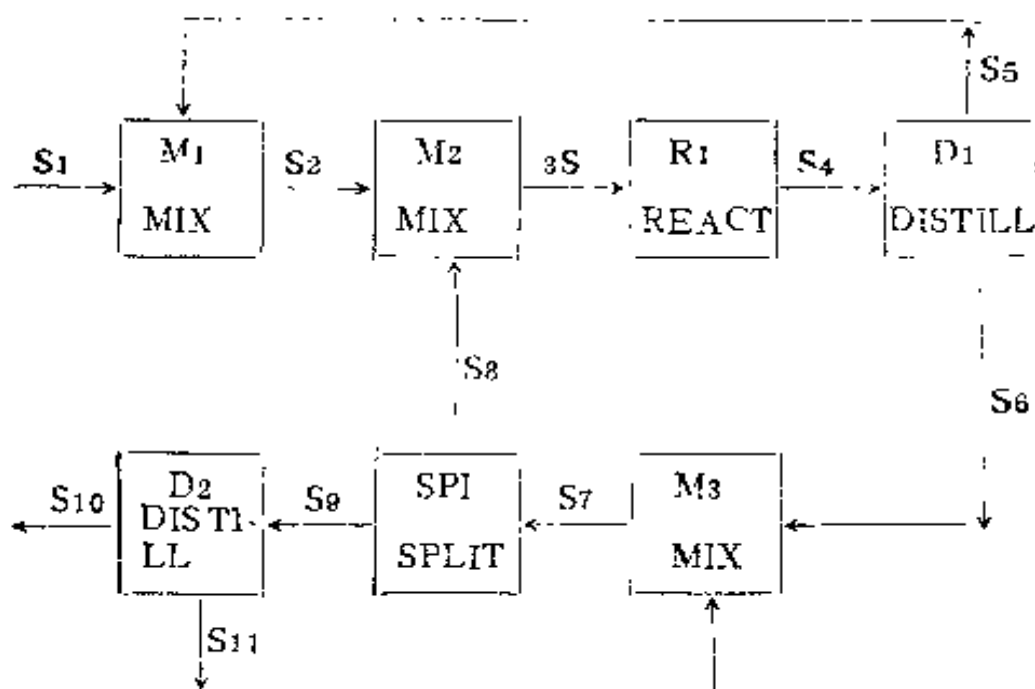
在出现第一个语句之前，应写入拉开流通股S7B变量的初设值。然后执行开始的4个语句，S7A的变量值作为DISTILL的输出被确定。随即由CONVG将S7A和S7B的值加以比较，如果它们与预设的允许值相一致，程序执行下一个语句，否则，S7B的值由CONVG调节并控制返回到传递模块M1。

循环回路的网络在大型过程中常会遇到，选择一个适当的拉开流通股，可使解这些体系衡算方程所需的迭代次数最少。例如设有下面这样的模块图：

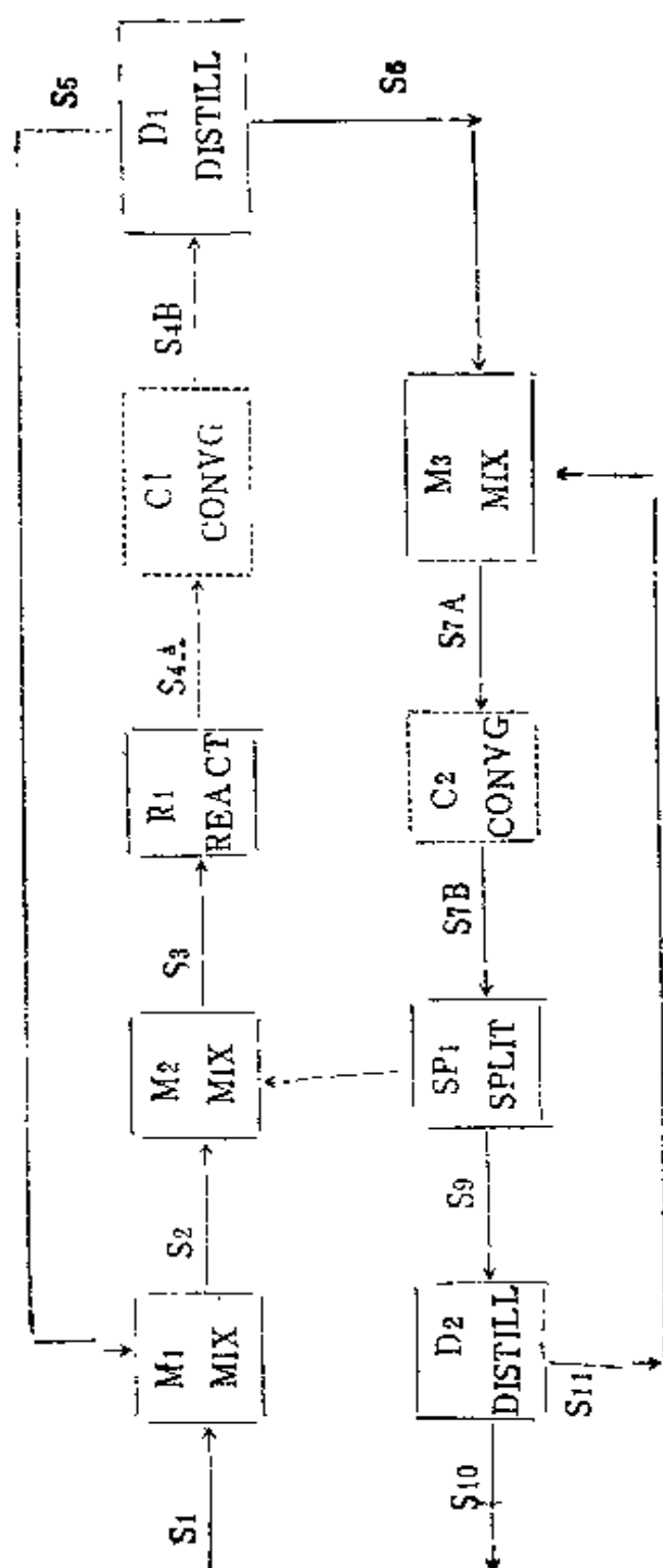


此过程有两个循环,即S2-S3-S4和S3-S5-S7。为了能解体系的衡算式,举例来说,要将S4和S7拉开,这就需要两个收敛模块结合在一起,因此要同时解两个迭代回路;但是一般可以将拉开一个流股(S3)代替拉开两个循环,因而有可能(但并不一定)减少得到解所需的计算时间。

另一方面,你常会遇到一种体系,除了拉开两个或更多流股外,别无其它选择,就象下面这个过程那样:



有三个回路:S2-S3-S4-S5, S7-S9-S11, S3-S4-S6-S7-



S8, 没有单个流股在它被拉开后可使全部的体系衡算式有解。例如, 假如你拉开S3, 可围绕第一个循环进行到M2设备, 就停住了, 因为不了解S8的情况, 同样有可能停留在第三个循环的M3设备, 因为不了解S11的情况。

分析此体系的许多可能途径之一是拉开S4和S7 (因而在每个循环中至少有一个流股被拉开)。必须调入模块程序, 以便解出它们。记住S1, S4B和S7B预定是已知的, 可以确信下列程序是主要的。

CALL DISTILL (D1, S4B, S5, S6, 参数) (计算S5, S6)

CALL MIX (M1, S1, S5, S2) (计算S2)

CALL SPLIT (SP1, S7B, S8, S9参数) (计算S8, S9)

CALL MIX (M2, S2, S8, S3) (计算S3)

CALL REACT (R1, S3, S4A, 参数) (计算S4A)

CALL CONVG (C1, S4A, D1, S4B, 参数) (加速S4的收敛)

CALL DISTILL (D2, S9, S10, S11, 参数) (计算S10, S11)

CALL MIX (M3, S6, S11, S7A) (计算S7A)

CALL CONVG (C2, S7A, D1, S7B) (加速S7的收敛)

也可以选择其它的拉开流股, 有些模拟程序能用单一的收敛模块使两个拉开流股同时加速收敛。

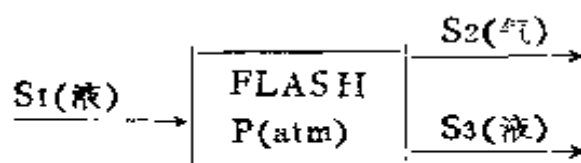
有关用过程流程图的分析来确定一定要拉开多少流股以便随后进行计算的文献增加得很快。我们不准备在此讨论这些问题。有关这方面的好的入门书有路德和韦聚*著作, 这个

领域的近期文献总结包括在摩培法等*综合性文章中。

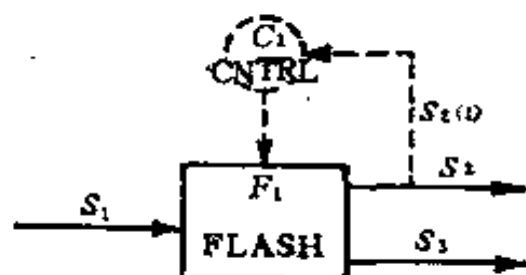
A-4-3控制模块

我们至此所讨论的过程模拟中，信息流的方向相当于过程流股的流向，即从进料到产物并围绕着循环。这种模式的信息流只有当给定输入和过程参数(温度，压力等)组，计算过程的输出时才是合适的；但是所遇到的情况往往是规定了所要求的输出，而输入或达到这种输出所要求的过程设备参数是要计算的。有一种称为控制模块的过程模拟程序可用于这种类型的计算。

例如，有一单个的闪蒸器，它的进料流股的流率、组成、温度和压力均已知。如果闪蒸器的压力已规定，单调入FLASH



SH子程序即可计算两个产物流股的组分流率，以及设备的平衡温度。但如果有一产物流股的组分流率规定了，要求确定达到相应的分离所需的 P 值，FLASH程序本身无法进行这种计算；所能做的是建立一个人为的循环，以使用一个改变 P 值的



的子程序，即改变 P 的值，一直到算得的输出变量与规定值一致为止。控制模块就是实现这种计算的实体。

假定流股 S_2 的第一个元素是规定的组分流率，模拟程序的模块图如上所示。

* 见第十章末尾10-7节所列书目

这种循环执行时类似于执行收敛模块循环：写入 P 的初始假设值，调入FLASH，将算得的 $S_2(1)$ 值与要求值比较，如果不一致，调整 P ，重复执行循环，直至收敛。

控制变量 $[S_2(1)]$ 可以是设备中产物流股的一个元素，如本例那样，这个设备的参数正是要被调节的。除此以外，也可以是远离设备的下游流股的一个元素。如果过程设计有较大的适应性，一般模拟程序的控制模块，能用几个参数调节几个流股变量的值。

A-4-4 物性组合

除了最简单的物料衡算外，过程中反应物、产物、中间物的物性总是需要的。模拟程序的重要部分，是根据嵌入的数据表或估算公式引出这些性质的子程序。像FLOWTRAN这种模拟程序包含150个以上化学品的数据，以及对附加的化合物综合数据的补充。存贮的数据包括分子量、正常沸点、液体密度、临界温度、临界压力、热容常数、溶解度和蒸气压估算公式的常数。

模拟程序要编得有这样的模块子程序，即它所需要的物性能自动地从数据库检索数据，另外，有可能让用户直接选用数据，模拟程序只用作取得物料的物性。实际上并不真正执行模拟。

A-4-5 定装置尺寸和成本估算

过程设备设计时，为了由规定的输入达到要求的输出，一般总包括设备尺寸的计算，这是设备的投资和操作费用的主要因素，有许多常用的估计公式，根据与设备尺寸有关的参数（例如容积、传热面积、泵的功率等）预测特定设备的成本。这

些公式已嵌入某些模拟程序，它们正规的用处是用我们已介绍过的方法解各种体系的物料衡算式和能量衡算式，当所有的收敛模块和控制模块循环收敛后，调入确定设备尺寸和成本的子程序。

模拟程序也可以包含计算进料流股和产物流股的货币值，由这些货币值与估算得到的设备成本，可对过程作出完整的利润分析。这些结果又可用于过程的最优化，即确定一组可调节的过程变量（温度，压力等），使一定投资额得到最大的利润。随着模拟程序编制的进步，计算机更为大型和快速，这类计算在化学过程的设计方面将起着愈来愈重要的作用。

附录B 换算因子和物性表

附录B-1 单位换算因子

长 度

m (米)	in (英寸)	ft (英尺)
1	39.37	3.2808
2.54×10^{-2}	1	8.333×10^{-2}
0.3048	12	1

面 积

m ² (平方米)	cm ² (平方厘米)	in ² (平方英寸)	ft ² (平方英尺)
1	10 ⁴	1550	10.7639
10 ⁻⁴	1	6.455	1.07639×10^{-3}
6.4516×10^{-4}	6.4516	1	6.94444×10^{-3}
0.092903	929.03	144	1

质 量

kg (千克)	lb (磅)	t (吨)
1	2.20462	10 ⁻³
0.4536	1	4.536×10^{-4}
1000	2204.62	1

体 积

m ³ (立方米)	l (升)	ft ³ (立方英尺)
1	1000	35.3147
0.001	1	0.0353147
0.0283168	28.3168	1

压 力

Pa(帕斯卡) (N/m ²)	kgf/m ² (mmH ₂ O)	kgf/cm ² (at)
1	0.1019	1.0197×10^{-5}
9.806	1	10^{-4}
0.09806×10^5	10^4	1
0.1013×10^6	10.332×10^3	1.0332
6.8947×10^6	703.070	0.070307

atm (大气压)	lbf/in ² (psi)	cmHg
9.869×10^{-6}	1.4503×10^{-4}	7.5006×10^{-4}
0.09073×10^{-3}	1.4223×10^{-3}	0.7355
0.9078	14.223	73.556
1	14.696	76.0
0.60804	1	5.1714

功 率

hp (马力)	kW (千瓦)	ft · lb/s (英尺 · 磅/秒)	Btu/s (英热单位/秒)
1	0.7457	550	0.7068
1.341	1	737.56	0.9478
1.818×10^{-3}	1.356×10^{-3}	1	1.285×10^{-3}
1.415	1.055	778.16	1

热、能、功

J (焦耳)	kg·m (千克·米)	ft·lb (英尺·磅)	kWh (千瓦小时)	hp·h (马力·小时)	l·atm (升·大气压)	kcal (千卡)	Btu (英热单位)	cal (卡)
1	0.10197	0.7376	2.773×10^{-7}	3.725×10^{-7}	9.889×10^{-3}	2.390×10^{-4}	9.478×10^{-4}	0.2390
9.80665	1	7.233	2.724×10^{-6}	3.653×10^{-6}	9.678×10^{-2}	2.334×10^{-3}	9.296×10^{-3}	2.3438
1.356	0.1383	1	3.766×10^{-7}	5.0505×10^{-7}	1.338×10^{-2}	3.24×10^{-4}	1.285×10^{-3}	0.3241
3.6×10^6	3.671×10^5	2.655×10^6	1	1.341	3.5534×10^4	8.6057×10^2	3.4128×10^3	8.6057×10^5
2.6845×10^6	2.7375×10^5	1.98×10^6	0.7455	1	2.6494×10^4	6.4162×10^2	2.545×10^3	6.4162×10^5
1.0133×10^2	10.33	74.73	9.815×10^{-5}	3.774×10^{-5}	1	2.422×10^{-2}	9.604×10^{-2}	24.218
4.184×10^3	4.267×10^2	3.086×10^3	1.162×10^{-3}	1.558×10^{-3}	41.29	1	3.9657	1×10^3
1.055×10^3	1.0758×10^2	7.7816×10^2	2.930×10^{-4}	3.930×10^{-4}	10.41	0.252	1	2.52×10^2
4.184	0.4267	3.086	1.162×10^{-6}	1.558×10^{-6}	4.129×10^{-2}	1×10^{-3}	3.97×10^{-3}	1

气 体 常 数

能 量	温度	质量单位	R
cal	K	mol	1.987
atm · cm ³	K	mol	32.06
atm · l	K	mol	0.08206
mmHg · l	K	mol	62.37
J	K	mol	8.314
bar · l	K	mol	0.08315
(kg/m ²)(l)	K	mol	847.9
(kg/cm ²)(l)	K	mol	0.03179
Btu	°R	lb-mol	1.687
(lbf/in ²)(ft ³)	°R	lb-mol	10.73

附录 B-2 热容

形式1: $C_p(\text{J/mol} \cdot ^\circ\text{C}) = a + bT + cT^2 + dT^3$

形式2: $C_p(\text{J/mol} \cdot ^\circ\text{C}) = a + bT + cT^{-2}$

例如对丙酮:

$$C_p = 71.96 + (20.10 \times 10^{-2})T - (12.79 \times 10^{-5})T^2 + (34.76 \times 10^{-9})T^3 \quad (\text{式中 } T \text{ 用 } ^\circ\text{C})$$

如果要使算出的 C_p 单位为 $(\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{C})$ 或 $(\text{Btu} / \text{lb-mol} \cdot ^\circ\text{F})$, 要将全部系数除以 4.184。

化 学 式	分子量	物 态	计 算 式	温 度 的 单 位	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^5$	$d \cdot 10^9$	范 围 (T 的单位)
CH_3COCH_3	58.08	g	1	$^{\circ}\text{C}$	71.96	20.10	-12.78	84.76	0~1200
C_2H_2	26.04	g	1	$^{\circ}\text{C}$	42.43	6.053	-5.033	18.20	0~1200
	29.0	g	1	$^{\circ}\text{C}$	28.84	0.4147	0.3191	-1.965	0~1500
NH_3	17.03	g	1	K	28.09	0.1965	0.4799	-1.965	273~1800
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132.15	c	1	K	35.15	2.954	0.4421	-8.688	0~1200
C_6H_6	78.11	l	1	K	215.9	23.4			275~328
		g	1	$^{\circ}\text{C}$	62.55	32.95	-25.50	77.57	279~350
C_4H_{10} (异丁烷)	58.12	g	1	$^{\circ}\text{C}$	74.06	30.13	-18.91	49.87	0~1200
C_4H_{10} (正丁烷)	58.12	g	1	$^{\circ}\text{C}$	89.46	27.88	-15.47	34.98	0~1200
C_4H_8 (异丁烯)	56.10	g	1	$^{\circ}\text{C}$	92.30	25.64	-17.27	50.50	0~1200
CaC_2	64.10	c	2	K	82.88	1.19	-8.66 $\times 10^{10}$	—	298~720
CaCO_3	100.09	c	2	K	68.62	4.975	-12.87 $\times 10^{10}$	—	273~1033
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74.10	c	1	K	82.34				276~373
CaO	56.08	c	2	K	89.5	2.03	-4.52 $\times 10^{10}$		273~1173
C	12.01	c	2	K	41.84	1.095	-4.891 $\times 10^{10}$		273~1373
CO_2	44.01	g	1	$^{\circ}\text{C}$	11.18	4.333	-2.887	7.464	0~1500
CO	28.01	g	1	$^{\circ}\text{C}$	36.11	0.4110	0.3548	-2.220	0~1500
CCl_4	153.84	l	1	K	28.95	12.98			273~343
Cl_2	70.91	g	1	$^{\circ}\text{C}$	93.39	1.367	-1.607	6.473	0~1200

续表

化:学式	分子量	物态	计算式	温度的 单位	α	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^5$	$d \cdot 10^9$	范 围 (T的单位)
Cu	63.54	c	1	K	22.76	0.6117			273~1357
C ₉ H ₁₂ (异丙苯)	120.19	g	1	°C	139.2	53.76	-38.79	120.5	0~1200
C ₆ H ₁₂ (环己烷)	84.16	g	1	°C	94.140	49.62	-31.80	80.63	0~1200
C ₃ H ₁₀ (环戊烷)	70.13	g	1	°C	73.39	39.28	-25.54	68.66	0~1200
C ₂ H ₆ (乙烷)	30.07	g	1	°C	49.37	13.92	-5.816	7.280	0~1200
C ₂ H ₆ O(乙醇)	46.07	l	1	°C	103.1				0~100
		l	1	°C	158.8				100
		g	1	°C	61.34	15.72	-2.743	19.83	0~1200
C ₂ H ₄ (乙烯)	28.05	g	1	°C	+40.75	11.47	-6.891	17.66	0~1200
Fe ₂ O ₃	158.70	c	2	K	103.4	6.711	-17.72X1010		273~1097
CH ₂ O(甲醛)	30.03	g	1	°C	34.28	4.268	0.0000	-8.694	0~1200
H ₂	4.00	g	1	°C	20.8				All
C ₆ H ₁₄ (正己烷)	86.17	l	1	°C	216.3				20~160
		g	1	°C	137.44	40.85	-23.82	57.56	0~1200
H ₂	2.016	g	1	°C	28.84	0.00765	0.3288	-0.8698	0~1500
HBr	80.92	g	1	°C	29.10	-0.0227	0.9887	-4.858	0~1200
HCl	36.47	g	1	°C	29.13	-0.1341	0.9715	-4.335	0~1200
HCN	27.03	g	1	°C	35.3	2.908	1.092		0~1200
H ₂ S	34.08	g	1	°C	33.51	1.547	0.3012	-3.292	0~1500

续表

608

化学式	分子量	物态	计算式	温度的 单位	α	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^3$	$d \cdot 10^2$	范围 (T的单位)
MgCl ₂	95.23	c	1	K	73.4	1.55			273~681
MgO	40.32	c	2	K	45.44	0.5008	-8.732×10^{10}		273~2073
CH ₄	16.04	g	1	°C	34.31	5.460	0.3861	-11.60	0~1200
		g	1	K	19.87	5.021	1.268	-11.60	273~1500
CH ₃ OH	32.04	l	1	°C	75.86				0
					82.59				40
		g	1	°C	42.93	8.301	-1.87	-8.93	0~700
HNO ₃	63.02	l	1	°C	110.0				28
NO	30.01	g	1	°C	29.50	9.8188	-0.2925	0.3652	0~3500
N ₂	28.02	g	1	°C	29.00	6.2199	0.5723	-2.871	0~1500
NO ₂	46.01	g	1	°C	36.07	3.97	-2.88	7.87	0~1200
N ₂ O ₄	92.02	g	1	°C	75.7	12.5	-11.3		0~300
N ₂ O	44.02	g	1	°C	37.66	4.151	-2.694	10.57	0~1200
O ₂	32.00	g	1	°C	29.10	1.158	-0.6076	1.311	0~1500
C ₅ H ₁₂ (正戊烷)	72.15	l	1	°C	155.4	43.68			0~36
		g	1	°C	114.8	34.09	-18.99	42.83	0~1200
C ₃ H ₈ (丙烷)	44.09	g	1	°C	68.032	22.59	-13.11	31.71	0~1200
C ₃ H ₆ (丙烯)	42.08	g	1	°C	59.680	17.71	-10.17	24.60	0~1200
Na ₂ CO ₃	105.99	c	1	K	121				288~371

续表

化 学 式	分 子 量	物 态	计 算 式	温 度 的 单 位	α	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^5$	$d \cdot 10^6$	范 围 (T 的单位)
Na_2CO_3	286.15	c	1	K	535.6				298
$\cdot 10\text{H}_2\text{O}$									
S	32.07	c (rhombic)	1	K	15.2	2.68			273~368
		c	1	K	18.3	1.84			388~492
		(monoclinic)							
H_2SO_4	98.08	l	1	°C	139.1	15.59			10~45
SO_2	64.07	g	1	°C	38.91	3.904	-3.104	8.606	0~1500
SO_3	80.07	g	1	°C	48.50	0.188	-2.540	32.40	0~1000
C_7H_8 (甲苯)	92.13	l	1	°C	148.8				0
		l	1	°C	181.2				100
		g	1	°C	94.18	52.09	-27.86	80.33	0~1200
H_2O	18.016	l	1	°C	75.4				0~100
		g	1	°C	33.46	0.6880	0.7604	-3.593	0~1500

附录B-3 部分物性数据

化合物	分子式	$\Delta H_v(T_b)$ (kJ/mol)	T_c (K)	p_c (atm)	ΔH_f (kJ/mol)	ΔH_c (kJ/mol)
乙炔	C_2H_2	17.6	309.5	61.6	+226.75(g)	-1290.6(g)
氨	NH_3	23.351	405.6	111.2	-67.20(l)	-
硫酸铵	$(NH_4)_2SO_4$		熔化后513℃分解		-1173.1(aq)	-
苯	C_6H_6	30.765	562.6	3.6	+48.66(l)	-3267.6(l)
碳化钙	CaC_2				-62.76(c)	-
碳酸钙	$CaCO_3$		825℃分解		-1206.9(c)	-
氯化钙	$CaCl_2$				-794.90(c)	-
氢氧化钙	$Ca(OH)_2$				-986.56(c)	-
氧化钙	CaO				-635.6(c)	-
碳(石墨)	C				0(c)	-393.51(c)
二氧化碳	CO_2	-78℃升华	304.2	72.9	-412.9(l)	-
一氧化碳	CO	6.042	133.0	34.5	-110.52(g)	-282.99(g)
氯	Cl_2	20.4	417.0	7.1	0(g)	-
氯代苯	C_6H_5Cl	36.5	632.4	44.6	-	-
环己烷	C_6H_{12}	30.1	553.7	40.4	-156.2(l)	-3919.9(l)
二乙醚	$(C_2H_5)_2O$	26.05	467	35.6	-123.1(g)	-3953.0(g)
乙烷	C_2H_6	14.72	305.4	48.2	-272.8(l)	-2726.7(l)
乙苯	C_8H_{10}	35.98	619.7	37.0	-84.67(g)	-1559.9(g)
					-12.48(l)	-4564.9(l)
					+28.78(g)	-4607.1(g)

续表

化合物	分子式	$\Delta H_v(T_b)$ (kJ/mol)	T_b (K)	P_c (atm)	ΔH_f (kJ/mol)	ΔH_f (kJ/mol)
氯乙烷	C_2H_5Cl	24.7	460.4	52.0	-105.0(g)	-1421.1(g)
乙烯	C_2H_4	13.54	283.1	50.5	+52.28(g)	-1410.99(g)
氧化铁	Fe_2O_3		1560℃分解		-822.2(c)	—
甲酸	H_2CO	24.48	—	—	-115.90(g)	-563.46(g)
正己烷	C_6H_{14}	28.85	507.9	29.9	-198.8(l)	-4163.1(l)
氢	H_2	0.904	33.3	12.8	0(g)	-4194.8(g)
氯化氢	HCl	16.1	324.6	81.3	-92.31(g)	-285.84(g)
甲烷	CH_4	8.179	190.70	45.8	-74.85(g)	—
甲醇	CH_3OH	35.27	513.20	78.50	-238.5(l)	-890.36(g)
二氧化氮	NO_2	14.73	431.0	100.0	-201.2(g)	-720.5(l)
一氧化氮	NO	13.78	179.20	65.0	+33.8(g)	-764.0(g)
正辛烷	C_8H_{18}	—	595.0	22.5	+92.37(g)	—
正戊烷	C_5H_{12}	25.77	469.80	33.3	-249.9(l)	-5470.7(l)
丙烷	C_3H_8	18.77	369.9	42.0	-108.4(g)	-5512.2(g)
丙烯	C_3H_6	18.42	365.1	45.4	-173.0(l)	-3509.5(l)
					-146.4(g)	-3536.1(g)
					-119.8(l)	-2204.0(l)
					-103.5(g)	-2220.0(g)
					+20.4(g)	-2058.4(g)

续表

612

化 合 物	分子式	$\widehat{H}_v(T_c)$ (kJ/mol)	T_c (K) ²	P_c (atm) ³	\widehat{H}_f (kJ/mol)	\widehat{H}_c (kJ/mol)
氢氧化钠	NaOH	—	—	—	-426.6(c) -469.4(aq)	—
二氧化硫	SO ₂	24.91	430.7	77.8	-296.90(g)	—
硫酸	H ₂ SO ₄	—	340℃分解—	—	-811.32(l) -907.51(g)	—
甲 苯	C ₇ H ₈	33.47	593.9	40.3	+12.00(l) +50.00(g)	-3909.9(l) -3947.9(g)
水	H ₂ O	40.856	647.4	218.3	-285.84(l) -241.83(g)	—

注: 1—沸点和1atm的汽化热

2—临界温度

3—临界压力

4—25℃和1atm的生成热

5—25℃和1atm的燃烧热

6— \widehat{H}_f 除4.184成kcal/mol, 乘430.28成Btu/lb-mol

思考题答案

p.12

1. 用不同单位表示的同一个量, 所对应的数值之比。

2. $(60s)/(min)$ 3. $(1min^2)/(3600s^2)$ 4. $(1ft^2)/(12^2in^2)$

p.15

1. (a) $(1000mm)/(1m)$; (b) $(10^{-9}s)/(1ns)$; (c) $(1m^2)/(10^4cm^2)$; (d) $(1m^3)/(35.3145ft^3)$; (e) $(9.486 \times 10^{-4} Btu/s)/(1.341 \times 10^{-3} hp)$

2. m/s ; cm/s ; ft/s

p.18

1. 换算因子: (自然力单位/定义力单位)。数值由式(2-4-4)求得。

2. $2N$; $(2/32.174)lb_f$ 。

3. 不 4. $1kg$, 相同, 小于 5. $3lb_m$, 相同, 小于

p.22

1. 全部附加项单位相同。不。是。 2. $m^{-2} \cdot s^{-2}$

3. 多个因子的乘积组合, 成为一个无单位的数: st^2/r 或 r/st^2 。

4. $a(lb)$; Q 为无因次。

p.24

1. (a) $1.22 \times 10^4 (3s.f.)$; (b) $1.22000 \times 10^4 (6s.f.)$; (c) $3.040 \times 10^{-3} (4s.f.)$

2. (a) 134000 (3 s.f.); (b) 0.01340 (4 s.f.); (c) 4200 (3 s.f.)

3. (a) 3 s.f.; (b) 2 s.f.; (c) 3 s.f., 11.2; (d) 2 s.f., 12

4. (a) 1460; (b) 13.4; (c) 1.68×10^{-7}

p. 32

1. 无因次。 2. 0.50 g/cm^3 ; $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$; $31 \text{ lb}_m/\text{ft}^3$; 1.5 g ; 36 cm^3

3. 是。 4. 不, 可能各个物质所用的参考密度不同。

p. 34

1. $10.0 \text{ cm}^3/\text{s}$ 2. 159.5 g/min 3. 相同; 相同; 出口处较大。

p. 35

1. 100 ml/min ; 100 g/min 2. 流量计, 见图 3-2-1。

3. 太低 (气体的密度低得多, 因此与液体相比, 气体一定要以高得多的流量, 才能将浮子提升到同样的位置)。

p. 38

1. 6.02×10^{23} 个分子; M 克。 2. 物质的分子量用吨表示。

3. (a) 11 lb-mol , 21 lb ; (b) 21 lb-mol , 21 lb

4. 2000 5. 50 kmol/h

p. 41

1. (g 组分)/(g 总物料); (mol 组分)/(mol 总物料)

2. $80/81$; 0.5

3. 0.25 lb A/lb ; 0.75 lb B/lb ; 0.333 mol A/mol ; 0.667 mol B/mol

p. 43

1. n/V (mol/l) 2. nM/V (g/l) 3. $(20/C_A)$ (l)

4. $(120C)$ g/h

p.47、

1. 见图3-4-1、3-4-2和式3-4-2。

2. 底部的流体压力比顶部的高(静水压头影响)。不。可能。是。(这些答案当然与贮槽有多大有关。)

3. 不。可以将1300mmHg换算到达因/厘米²，再乘以4 cm²，便算出 F (达因)。

4. 79mmHg

p.48

1. 不 2. 对真空而言的压力；对大气压而言的压力。

3. 735mmHg(绝对)；20mmHg真空 4. 4inHg；33.9 inHg

p.52

1. 见图3-4-3，0~7000atm；表压 2. 见图3-4-3。

3. 对；对；错 4. -14mmHg

p.55

1. 浸于冰水混合物，记录面为0℃。浸于沸水，记录面为100℃。在0~100间分成100个等间距，适当地标记。

2. 1℃ 3. 1℃

p.70

1. 代入式(4-1-1)。 2. 正确；太高；太低；太低。

p.78

1. $y = a(x^2 - 2)$

2. (b) $1/y$ 对 $(x-3)^2$ 作图： a = 斜率， b = 截矩

(c) y^3 对 x^2 作图： a = 斜率， b = - 截矩

(d) $1/\sin^2 y$ 对 x 作图： a = 斜率， b = 截矩

(e) $\ln y$ 对 x 作图： $b = \ln(y_2/y_1)$ ， $\ln a = \ln y_1 - bx_1$ ， $a =$

$e^{\ln a}$

(f) $\ln y$ 对 $\ln x$ 作图: $b = \ln(y_2/y_1)/\ln(x_2/x_1)$, $\ln a = \ln y_1 - b \ln x_1$, $a = e^{\ln a}$

p. 81

1. (a) $P = at + b$; (b) $P = ae^{bt}$; (c) $P = at^b$; (d) $y^2 = 3 + a \exp(b/x^2)$; (e) $1/F = a(t^2 - 4)^b$

2. (a) 在半对数纸上 P 对 t 作图; (b) 在对数纸上 P 对 t 作图; (c) 在半对数纸上 P^2 对 t^3 作图; (d) 在对数纸上 $1/P$ (或 P) 对 $(t-4)$ 作图。

p. 93

1. 半间歇, 非稳态 2. 间歇, 非稳态 3. 半间歇, 非稳态
4. (i) 连续, 非稳态; (ii) 连续, 稳态

p. 104

2. $W = 250(1-x)/60$ 3. $R = (75)(0.595)/(154)$

4. $B = 50 + Q$; $q = 0.25Q$; $x = 0.75Q/(50 + Q)$

p. 108

1. 每一种原子均有 (原子) 进 = (原子) 出; 将所有的流股量乘以一个不变的因子; 进出口流股的假设量。

2. (a) 流率为 1000, 20000, 21000 (均为 kmol/h), 摩尔分率不变。

(b) 流率为 200, 100, 100 (均为 lb-mol/min), 摩尔分率不变。

p. 112

1. H_2 : $(5 \text{ lb}_m)_{\text{进}} = (1 \text{ lb}_m + 4 \text{ lb}_m)_{\text{出}}$; O_2 : $(5 \text{ lb}_m)_{\text{进}} = (4 \text{ lb}_m + 1 \text{ lb}_m)_{\text{出}}$; 总质量: $(10 \text{ lb}_m)_{\text{进}} = (10 \text{ lb}_m)_{\text{出}}$ 。

2. B 的衡算, 解 Q_1 ; C 的衡算, 解 x ; 总质量衡算, 解 M 。

p. 125

1. 是 2. 4 3. (产生 4 mol H_2O) / (消耗 6 mol O_2)

$$4. (400)(6)/(4) = 600 \quad 5. 200 \text{ mol/min}$$

p. 127

$$1. \text{C}_2\text{H}_4 \quad 2. 100\% \quad 3. 50 \text{ kmol O}_2, 100 \text{ kmol C}_2\text{H}_4\text{O}$$

$$4. 50 \text{ kmol C}_2\text{H}_4, 75 \text{ kmol O}_2, 50 \text{ kmol C}_2\text{H}_4\text{O} \quad 5. 0.80, 0.40$$

p. 132

$$1. 0.90, 0.80, 8/9, 8 \quad 2. 1.4, 2, \infty$$

$$4. (\text{产率})_{\text{进料}} = (\text{产率})_{\text{消耗物}} \times (\text{转化分率})$$

p. 137

$$1. 60 \text{ mol}, 0.6$$

$$2. (c) \text{I} = \text{O} + \text{C} : 250 = 130 + (50 \text{ mol CH}_4)(2 \text{ mol O}_2 / 1 \text{ mol CH}_4)$$

$$(d) \text{G} = \text{O} : (60 \text{ mol CH}_4)(2 \text{ mol H}_2\text{O} / 1 \text{ mol CH}_4) = 120$$

$$(e) \text{I} = \text{O} : 250 = 130 + 60 + (120 \text{ mol H}_2\text{O})(1 \text{ mol O}_2 / 2 \text{ mol H}_2\text{O})$$

p. 139

$$\text{总} = 100/110 = 0.909, \text{ 单次通过} = 100/200 = 0.50$$

p. 145

$$1. 21\% \text{ O}_2, 79\% \text{ N}_2, 79/21 = 3.76 \text{ mol N}_2 / \text{mol O}_2$$

$$2. 25\% \text{ H}_2, 25\% \text{ O}_2, 50\% \text{ H}_2\text{O}; 50\% \text{ H}_2, 50\% \text{ O}_2$$

$$3. 20, 0.95, 5/95 = 0.0526$$

p. 147

$$1. 200 \text{ mol O}_2/\text{h} \quad 2. 200 \text{ mol O}_2/\text{h} \quad 3. (4.76 \times 200) \text{ mol 空气/h}$$

$$4. (2 \times 4.76 \times 200) \text{ mol 空气/h} \quad 5. 50\%$$

p. 190

$$1. 200 \text{ cm}^3/\text{s}, \text{ 不, 增加 (因 H}_2\text{O 汽膨胀); 查一下 } \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

(75℃), $V = 200/\rho$

2. ρ 随 T 而变, 且 $P = \rho gh$

$$3. V_{\text{总}} = \frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} + \dots + \frac{m_n}{\rho_n}$$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{V_{\text{总}}}{m_{\text{总}}} = \frac{m_1}{m_{\text{总}}\rho_1} + \frac{m_2}{m_{\text{总}}\rho_2} + \dots = \frac{x_1}{\rho_1} + \frac{x_2}{\rho_2} + \dots$$

p. 193

1. 物质的压力、比容、温度间的关系, $P\hat{V} = RT$; 一定条件下总以同样方式发生的现象的陈述。

2. 相同; $m_{\text{C}_2} > m_2$ 3. C_2H_4 ; 加倍

p. 196

1. 见表6-2-1。 2. $V_{\text{新}} = V_{\text{原}}/2$; $V_{\text{新}} = 2V_{\text{原}}$

3. 降低 (n 不变, V 增大); 无变化 4. (a), (c) 和 (e)

p. 198

1. (b), (d) 2. 5 bar, 50m^3 ; P_{H_2} 增大, v_{H_2} 不变 3. 较大

p. 205

1. 精确, 可采用计算机; 麻烦 2. $P\hat{V} = 2RT$; 无因次

3. 81l/min

p. 211

1. 不; $T_r = (-190)/(T_c + 8)$, $P_r = 300/(P_c + 8)$; 从图上查得 z , 计算 $V = znRT/P$

2. 每种物质需要不同的图。 3. 见 p. 211

p. 213

见例6-3-5。

p. 238

1. -5°C , 3mmHg 2. -56.6°C , 5.112atm 3. 当 1atm 全部 CO_2 固化, 固体于 9.9atm 、 -56°C 熔化, 液体于 9.9atm 、

-40℃ 沸腾 4.1atm; 9.9atm; 5. -78.5℃; -56℃, -40℃。

P.245

1. 第243页上的考克斯图; 第244页上的安托因方程。

2. p^* 对 $1/T$ 绝对在半对数纸上作图, 通过这些点作图并外推至 $1/T_4$ 。

3. 因为考克斯图上的直线性更加可靠。

P.247

1. 见第246页。2. 0; 2; 3; 3

P.253

1. 是; 不

2. 200mmHg; 760mmHg; 200/960; 查或计算 p^* 丙酮 = 960mmHg 时的温度。

3. 在有组分冷凝前气体必须冷却到的温度; 过热, 饱和的。

4. $y_{H_2O} = p^*_{H_2O}(T_b)/P_0$; (i) 无影响; (ii) 冷凝; (iii) 冷凝; (iv) 无影响

5. $p^*_{H_2O}(T_{dP}) = y_{H_2O}P_0$ 。查蒸汽压为 $p^*_{H_2O}$ 时的温度。

6. $T_P = T_0 - T_{St}$; $y_{H_2O} = p^*_{H_2O}(T_{dP})/P_0$ 。

P.255

(a) 82℃ (b) 50% (c) $s_a = 9.111$, $s_b = 44.4\%$

P.261

1. 拉乌尔定律: $p_A = x_A p_A^*$ 式中 x_A 为 A 在液相中的摩尔分率; 当 $x \rightarrow 1.0$ 时最有效。

2. 亨利定律: $P_A = X_A H$; 当 $X_A \rightarrow 0$ 时最有效。

3. 分配系数是: 当两相平衡时, 某组分在一相中的摩尔分率与该组分在第二相中的摩尔分率之比。

4. x_{CO_2} 和 p_{CO_2} 为亨利定律, $x_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为拉乌尔定律。
查 CO_2 的亨利定律常数(参考手册)和 H_2O 的蒸汽压(本书的表 B-3)。

P. 267

1. jk 表示与组成在 cd 线上的 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液相平衡的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶的组成。

2. 含水的盐, 是在晶体的晶格中有水, 水的量与无水物量间有固定的计量比。

3. 136°F ; $52.7\% \text{MgSO}_4 - 47.3\% \text{H}_2\text{O}$ 。

4. 晶体与饱和溶液的质量比 = 0.141; 晶体的摩尔分率 = 0.123。

P. 271

1. 见第261页上的思考题3。 2. 难溶; $m_{\text{V.I.}} \gg m_{\text{L}}$

P. 273

1. 联系线连结平衡两相的组成。

2. 富水相-95.0% H_2O , 2.5% 丙酮, 2.5% MIBK, 富 MIBK 相-92.5% MIBK, 2.5% H_2O , 5.0% 丙酮。MIBK 相与 H_2O 相之质量比 = $(0.950 - 0.450) / (0.450 - 0.625) = 1.18$

P. 295

1. 动能, 位能, 内能, 热, 功。 2. 热只能定义为被传递的能量。

3. $E_i + Q + W = E_f$

P. 297

1. 质量流率相同; $\rho_{\text{出口}} < \rho_{\text{进口}}$; $V_{\text{出口}} > V_{\text{进口}}$ 。 2. $\Delta E_s > 0$, $\Delta E_k > 0$

P. 299

1. 封闭体系：没有物质穿过体系的边界；敞开体系：有物质穿过体系的边界；绝热体系：体系没有热量传入或传出。

2. $Q = 250\text{J}$, $W = -250\text{J}$. 3. $\Delta U = -50\text{kcal}$.

4. 如果物质是液体或固体，或是接近理想条件下的气体，就有可能忽略压力对 U 的影响。

P. 302

1. $V_{\text{进}} = V_{\text{出}}$ 2. $P_{\text{进}} > P_{\text{出}}$

P. 304

1. 6000cal 2. 1000cal/min 3. 比容和压力： $\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V}$

P. 307

(a) $W_s = 0$; (b) $Q = 0$; (c) $\Delta E_x = 0$; (d) $\Delta E_s = 0$

P. 312

1. 一种变量，不论在什么过程中，其值的变化只与变量的初态和终态有关，而与初态终态间的途径无关。

2. (a) 0; (b) 5000J/kg

(c) $\Delta \hat{H} = \hat{H}_A(v, 0^\circ\text{C}, 1\text{atm}) - \hat{H}_A(v, 30^\circ\text{C}, 1\text{atm})$
 $= (5000\text{J/kg} - 7500\text{J/kg}) = -2500\text{J/kg}$

(c) 不， \hat{H} 为状态性质。

P. 324

1. 不可压缩流体，可忽略热传递，除摩擦外别的原因不会引起内能的变化。

2. 除了以上几点外，还有无摩擦无轴功。

P. 349

1. 这种的一个途径，即它的数据可供计算 $\Delta \hat{H}$ 时选用。

2. (b) 加热至 1atm 下的正常沸点，汽化液体，将蒸气于 1atm 加热到 400°F 。

(c) 将水冷至25℃, 于25℃将H₂O和NaOH混合, 混合物从25℃加热至50℃, 整个过程均为1atm。

(d) 气体冷至25℃, 于25℃反应[取H₂O(g)作为产物], 产物从25℃加热至300℃。

P. 350

1. (a) ii; (b) i; (c) iii

2. 确定每一个体系条件下C₂H₆的z。如果两种状态的z很接近1, 则可忽略 $\Delta \hat{H}$ 。

P. 355

1. $C_v = (\partial \hat{U} / \partial T)_v$, $C_p = (\partial \hat{H} / \partial T)_p$

2. (a) 正确, (b) 不精确, (c) 很接近

3. $\Delta H = (5\text{g})(0.5\text{cal/g} \cdot ^\circ\text{C})(20^\circ\text{C}) = 50\text{cal}$

P. 361

1. $C_p \approx 5\text{cal/mol} \cdot \text{K}$ (理想气体); $C_p \approx 7\text{cal/mol} \cdot \text{K}$ (液体)

2. (a) $\Delta \hat{H} = (1\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{C})(25^\circ\text{C}) = 25\text{cal/mol}$

(b) $\Delta \hat{H} = 0 - (2\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{C})(100^\circ\text{C}) = -200\text{cal/mol}$

(c) $\Delta \hat{H} = (2\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{C})(100^\circ\text{C}) - (1\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{C})(50^\circ\text{C}) = 150\text{cal/mol}$

P. 365

1. $\text{CaCO}_3(\text{s})$: $C_p \approx 26 + 7.5 + 3(17) = 84.5\text{J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$

2. $\Delta H = [(2\text{kg})(2.5\text{kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}) + (1\text{kg})(1.8\text{kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C})](10^\circ\text{C}) = 68\text{kJ}$

$\Delta \hat{H} = 68\text{kJ}/3\text{kg} = 23\text{kJ/kg}$

3. $\Delta \hat{H} = 25\text{cal/g}$

4. $(C_p)_{\text{混合物}} = [(0.50)(1.00) + (0.50)(0.54)]\text{cal/g} = 0.77\text{cal/g}$

P.376

1. 是; 不 2. (a) 0; (b) 900 J/mol; (c) 蒸气冷至 75°C; 于 75°C 冷凝; 液体冷至 25°C。

3. $\Delta \hat{U}_v \approx 5500 \text{ cal/mol}$; $\Delta \hat{U}_v = \Delta \hat{H}_v - RT = 26710 \text{ cal/mol}$

P.379

(a) 式(9-4-3); (b) (9-4-4); (c) 在曲线 $P^* = T \text{ at } m$ 处切线的斜率, 等于 $-\Delta \hat{H}_v/R$; (e) 式(9-4-9)

$$(f) \Delta \hat{H}_v(T_2) = \int_{T_2}^{T_1} C_{p,v} dT + \Delta \hat{H}_v(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,l} dT$$

P.389

25°C 空气, $h_a = 20\%$, 因此 $h_a = 0.0040 \text{ kg H}_2\text{O} / \text{kg 干空气}$

$T_{a,b} = 12.5^\circ\text{C}$; $T_{a,p} = 0.5^\circ\text{C}$; $\hat{V}_H = 0.85 \text{ m}^3/\text{kg 干空气}$,
 $\hat{H} = (35.00 + 0.27) \text{ kJ/kg 干空气} = 34.73 \text{ kJ/kg 干空气}$

P.392

1. (a) $(C_p)_g$ 、 $(C_p)_l$ 和 $(\Delta \hat{H}_v)_l$ 与温度无关, 不汽化液体的焓变, 与汽化热和气体的焓相比, 是很小的。

(b) 是; (c) 不

2. $T_a = 11^\circ\text{C}$; $h_a = 0.0069 \text{ kg H}_2\text{O}/\text{kg 干空气}$; $h_a = 70\%$;
 $\hat{H} = (31.60 + 0.06) \text{ kJ/kg 干空气} = 31.54 \text{ kJ/kg 干空气}$

P.396

(a) (i) $\hat{H} = -40 \text{ kJ/mol A}$; (ii) $\hat{H} = 20 \text{ kJ/mol A}$

(b) $Q = \Delta H = (5)(-40) \text{ kJ} = -200 \text{ kJ}$ (放出)

(c) $Q = 5(-60 + 40) \text{ kJ} = -100 \text{ kJ}$ (放出)

P.406

1. 130°F , 0.15。 2. 600 Btu/lb ; 3. 汽化分率 \approx

$$(0.50 - 0.18)/(0.88 - 0.18) = 0.46$$

P.444

1. (a) 当反应物以化学计量比加入, 反应进行完全, 反应物和产物的温度、压力相同时, 为 $H_{\text{产物}} = H_{\text{反应物}}$ 。

(b) 如果(a)中的反应物和产物为 25°C 、 1atm 。

2. (a) -20kJ/mol A 起反应; (b) 放热; (c) 取出; (d) 较高

3. C_6H_6 在 25°C 、 1atm 时的气化潜热。

$$4. \Delta \hat{U}(T) = \Delta \hat{H}(T) + 2RT$$

P.447

1. 见10-2节的最后一段,

2. 方程2乘-2, 将结果与方程1相加



$$\text{即: } \text{B} + 6\text{E} \rightarrow 2\text{D}, \quad \Delta \hat{H}_r = \Delta \hat{H}_f - 2\Delta \hat{H}_{f2} = 3000\text{kJ/mol}$$

P.449

CO的生成反应为 $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$, 所以生成热为 $-1/2$ 乘以所给反应热, 即 -110.5kJ/mol (可用表B-1中的数据对照)。

2. 丙烷在 25°C 时的气化潜热。

$$3. \Delta \hat{H}^\circ = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{CO}_2} + 2(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{H}_2\text{(v)}} - (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{H}_2}$$

P.470

$$1. (a) \Delta \hat{H}_f^\circ (\text{溶液}, n=50) = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_1 - 100 - 10 = -110\text{kJ/mol A}$$

$$(b) \Delta \hat{H}_f^\circ (\text{溶液}, n=\infty) = -115\text{kJ/mol A}$$

$$2. (a) \hat{H}(25^\circ\text{C}) = -110\text{kJ/mol A}; (b) H(25^\circ\text{C}) = -550\text{kJ}$$

P.474

$$1. LHV = 2658\text{kJ/mol}$$

$$HHV \approx 2658 \text{ kJ/mol} + 5(44.013 \text{ kJ/mol}) = 2878 \text{ kJ/mol}$$

$$2. HHV = (0.40)(143 \text{ kJ/g}) + (0.60)(55 \text{ kJ/g}) = 90.2 \text{ kJ/g}$$

$$3. \text{煤: } (\$22/\text{t})(1\text{lb}_m/15000\text{Btu})(1\text{t}/2000\text{lb}_m) = 7.3 \times 10^{-7} \$/\text{Btu}$$

$$\text{天然气: } x(\$/\text{t})(1\text{t}/2000\text{lb}_m)(1\text{lb}_m/23000\text{Btu}) = 7.3 \times 10^{-7} \$/\text{Btu}$$

即: $x = \$34/\text{t}$

P. 479

1. 燃料在绝热反应器内完全燃烧时产物的温度。

2. 通过反应器壁的热损失, 不完全反应。

P. 483

1. (a) 着火——氧化反应的速率急剧增加。

(b) 着火温度——将可燃混合物缓慢加热到发生着火时的温度。

(c) 着火滞后期——混合物达到它的着火温度和发生着火间的时间。

(d) 可燃性极限——是一种极限, 超过了它, 就不会发生着火和爆炸。

(e) 液体的闪点——能使液体放出足够多的蒸气, 在液体表面上与空气形成可着火混合物的温度。

2. (a) 爆炸或着火; 不发生反应。(b) 是; 反应中止。

(c) 有一个介于排气流(纯甲烷)和室内空气主流(几乎没有甲烷)的区, 在此区内, 甲烷分率在可燃极限范围内。火焰在此区内持续。

P. 485

1. 火焰是一个燃烧区, 在此区内的各种物质, 由高能态跃迁至低能态; 在跃迁时可以见光的形式放出能量。

2. 燃料和氧没有很好混合, 形成低温火焰。在这种火焰中, 有碳粒子形成并且不燃烧, 但反应区的热量使碳粒升温到灼热状态, 产生黄色火焰。在更高的燃烧温度, 生成各种中间产物, 并激发至高温态, 当它们回到较低能态时, 发生蓝色光线, 结果产生蓝色火焰。

3. 爆震时, 形成一种压力前沿(冲击波), 并以超音速传播, 使可燃混合物很快压缩和着火, 并出现瞬间燃烧, 在爆震的附近, 冲击波的力量能毁坏一幢建筑物或推动一颗子弹。冲击波发出的噪声会使耳鼓受震。

4. 反应速率与温度的关系很大; 室温时低得无法测量。

P. 578

1. -1 , $+2$ 。 2. 残差的平方和最小的线。 3. 是。(推论: 不。)

4. 与线之间的正负偏差会抵销掉, 可能把很糟的拟合看成是完美的拟合。

P. 580

1. 线性 2. 非线性 3. 非线性 4. (a) 线性; (b) 非线性
5. (a) 线性; (b) 非线性; (c) 线性(方程乘 z)

P. 583

1. 是, 不。可直接求根。

2. $f'(x_0)$ 的值为 0, 相应的 f/f' 项会变得很大。

P. 589

(a) 80; (b) 84; (c) 80。函数是三次的, 所以辛普生法则是精确的。

部分习题答案

注意：所给的许多解并不完整。

第二章

- 2(c). $6.70 \times 10^{-3} \text{hp}$ 4(a). $4.981 \times 10^{-3} \text{W/kg}$
 6.7.9% 8. $W = 0.153 \text{lb}$
 10(b). 月球上为 3fern 12(b). $\Delta P = 3.56 (\mu')^{0.45}$
 14(b). $= 70.5 \exp(8.27 \times 10^{-7} P)$ 16. 4.7×10^5
 18. 6.69×10^{-3}

第三章

- 2(a). 300kg 4(b). $9.1 \times 10^{-3} \text{kg/s}$
 8(c). $250 \text{lb}_m/\text{s}$ 10. $X_{\text{HF}} = 0.431$
 12. 0.218 14. 2470kg/h
 16. $0.17 \text{mol CH}_4/\text{mol}$, $0.080 \text{g CH}_4/\text{g}$
 18(i). $22.4 \text{ft}^3/\text{min}$ 20(j). 882cm CCl_4
 22. 69.2ft 24(b). 3880m
 26(b). 23mmHg 30(b). 6.12in^3
 32. $185.6^\circ\text{C} \rightarrow 250.8^\circ\text{C}$ 34(f). 289kg/min , $0.0462 \text{kg CH}_4/\text{kg}$

第四章

- 2(a). 46.9mmHg 4(b). 8.2kmol/h
 6(e). $Y = [1 + 40.2(X - 2)]$ 8(b). 30.3lb/s
 10. 45.9mmHg 12(a). $y = 0.936x + 0.182$
 14(b). $y = 2.53x^{0.201}$ 16. $y = 6.53x + 4.206$

第五章

2. 33.4lb /min, 11.6lb_m/min 4(a). 44.4kg/h, 55.6kg/h
 8(b). 2 14. \$4.77
 16. 6.0mol/h, 0.015 18. 207
 20(a). 37.2, 35.4, 27.5(mol) 22. 67.4min, 75%
 H_3PO_4 , 3.75% H_2SO_4
 24. $Q = 1.22\text{lb-mol/min}$ 26. 0.0959
 28. 7.9% 30(c). 10000lb /h
 32. 160mol/min 40(a). 10.6% 旁通
 42(b). 96.6% 洗涤剂 44(d). 1150kg/h
 46(a). 170kmol/h 48(d). 0.65
 50. 0.75, 25% 52(b). 0.17
 54(b). 138ft³, (d) 88% 56. 1.15mol HCl/mol
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$
 58. 25.2mol $\text{CH}_3\text{OH}/\text{min}$ 60(c). 101lb-mol/h
 62. 4.07mol 进反应器/mol 新鲜进料 64. 3个槽, $x_A = 0.969$
 66. 50.0% 过量 68. 3950mol 空气
 70(a). 100mol 干烟气 72. 4020kmol/h
 74(b). 454mol $\text{H}_2\text{O}/\text{h}$ 76. 0.300
 78. $y_{\text{CO}} = 7.6 \times 10^{-3}$, 200lb SO_2/h 80(b). 8% 湿度,
 53% 固定碳 82 (b). 7.35g C/g H

第六章

- 2(b). 0.995atm 4. 1.65kg/m³
 6. 463m³/min 8. 5.64mg/l
 10(b). 392m³/min 12. 3.8%

- 14(c). 56.4 m/s^2 16(c). 0.215 g/min
 18. $27900 \text{ m}^3 (\text{STP})/\text{h}$ 20. 1630 l/min
 22(b). 0.609 24. 2.60
 26. $p_{\text{NH}_3} = 0.153 \text{ psi}$ 28(b). 74.0 (c). $4.9 \text{ lb}_m/\text{ft}^2 \cdot \text{d}$
 30. $10.9\% \text{ NO}, 7.5\% \text{ O}_2$ 32(b). 527 ppm
 34. 0.792 36(b). $K, (350^\circ \text{F}) = 7.98$ (c) $B = 7362 \text{ K}$
 38(b). $z = 1.60$ 40. 316°F
 42. 0.082 m^3 44. 3.9%
 46. 15.21 48. $\hat{V} = 0.1195 \text{ l/mol}$

第七章

- 2(f). $V_c = 1.47 \times 10^{-3} \text{ ft}^3$ 4(b). $\hat{\Delta H}_r = 36.7 \text{ kJ/mol}$
 8(d). $0.797 \text{ g MEK (v)/l}$ 10(b). 83.7%
 12. 172 h 14. 67 min
 16(b). 25 lb ; (c) 27 ft^3 18. 1640 mmHg
 20(b). 0.024 kg/m^3 22(c). $20^\circ \text{C}, 4904 \text{ mmHg}$
 24(b). $203000 \text{ ft}^3/\text{h}$ 26. $56\% \text{ C}_3\text{H}_8$
 28. 76% 30. $94.4\% \text{ N}_2$
 32(b). $1.98 \times 10^{-4} \text{ mol SO}_2/\text{l}$ 34(b). 63.5°C
 36. 49.4% 单程转化率 38. 41.5
 40. 115 lb/h 42. 1428 kg 新鲜进料/ h
 44(b). $23.5 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O (s)}$ 46. 842 kg/min
 48. $m(\text{富MIBK}) = 144 \text{ g}$ 50. 119 lb MIBK 进料/min

第八章

2. 35.5 hp 4. $9.72 \times 10^{-3} \text{ ft} \cdot \text{lb}_f/\text{s}$
 6. 1960 J/min 8. $3.43 \times 10^6 \text{ kW} \cdot \text{h/wk}$
 12(b). 714 J 失去 16(b). 13000 J/s

- 18(b). 1360Btu, 1530Btu
mol
- 20(b). $\hat{U}(85^\circ\text{C}) = 1326\text{J/mol}$
- 24(c). 734J失去
- 26(b). 0.066%
- 28(d). $\Delta \hat{U} = -6.6\text{J/g}$
- 30(c). 210kJ
32. 58000kW
34. 676kg/h
- 36(a). 255°C
38. $T_{\text{出}} = 63^\circ\text{C}$
40. 0.10lb_m
min
- 42(a). 26.7%, (b) 2000 Btu/min
44. 0.727
- (c) 11.8hp
46. 587kJ/h
- 48(b). 44800Btu/min
- 50(a). 117kg/h, 83kg/h
进料
52. $Q(89^\circ\text{C}) = 3.24\text{kJ/mol}$
54. $0.16\text{m}^3/\text{s}$
56. 294ft
- 58(a). 115ft, (b) 2.37hp

第九章

- 2(b). 7.53×10^5
- 4(c). 2160J/mol
8. $2.59\text{J/g}\cdot\text{K}$
- 12(a). $1.99\text{kJ/kg}\cdot^\circ\text{C}$
14. 20390kW
16. 1890Btu/h
18. -8.6%误差
22. 632kJ/kg
24. -848kJ
26. $9.285 \times 10^5\text{J}$
28. 10.2g/min
30. 75.1°F
32. 693°C
- 34(b). $3.43 \times 10^9\text{J/min}$
36. 77900kJ/min
38. 42.0kJ/mol
40. $4.04 \times 10^5\text{kcal}$
42. $2.60 \times 10^7\text{Btu/h}$
- 44(b). $4.29 \times 10^5\text{kJ/h}$
46. $\Delta \hat{H}_v(100^\circ\text{C}) = 38.2\text{kJ/mol}$
48. 26.4kJ/mol
50. 30.3kJ/mol

50(b). 2400kJ/mol

52(b). 985.6kJ/mol

54. 0.4%误差

56(a). 674000lb_m/h, (b)

83.1kW

58. 2806℃

60(b). 42.3kJ/g

62(a). $V = 2.03 \times 10^5 \text{ l/h}$

第十一章

4(b). 125725

6(c). 26.5min

8(b). 38.1atm

10(c). 4957kg

12(b)(t). $3.81 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$

14(c). 38s

16(b). $k = 2.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

18(b). 17.2h

20(d). $x_f = 0.58$

22(c). 53.9min

24. 90.4min

26(b). 54.8℃; (c) 10:14 + 10s